Printed in Austria

BAND 21 NEUE FOLGE / BAND XV 2. Heft (Schlußheft)

MIKROCHEMIE

Internationale Zeitschrift für deren Gesamtgebiet

Offizielles Organ der MICROCHEMICAL SOCIETY (USA. und Canada)

Redigiert von

F. EMICH, Graz / **A. FRIEDRICH**, Wien / **J. GANGL**, Wien / **J. KISSER**, Wien / **H. LIEB**, Graz
J. LINDNER, Innsbruck / **H. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz
A. A. BENEDETTI-PICHLER, New York, English Editor

Unter Mitwirkung von

E. Abderhalden-Halle, **H. K. Alber**-Philadelphia, **Y. Asahina**-Tokio, **G. Barger**-Edinburgh, **R. Berg**-Königsberg, **G. Bertrand**-Paris, **W. Biltz**-Hannover, **E. M. Chamot**-Ithaca, **Ch. Cimerman**-Genève, **A. Dadieu**-Graz, **G. Denigès**-Bordeaux, **J. Donau**-Graz, **J. Dubský**-Brno, **R. Eder**-Zürich, **S. Edlbacher**-Basel, **E. Eegriwe**-Riga, **R. Ehrenberg**-Göttingen, **H. v. Euler**-Stockholm, **F. K. v. Faber**-München, **Th. v. Fellenberg**-Bern, **R. Fischer**-Innsbruck, **B. Flaschenträger**-Zürich, **F. Fuhrmann**-Graz, **M. Furter**-Zürich, **W. Geilmann**-Hannover, **J. Gicklhorn**-Prag, **G. Gorbach**-Graz, **W. C. de Graaf**-Utrecht, **F. Grassner**-Ludwigshafen a. Rh., **H. Gravestein**-Delft, **R. Grengg**-Wien, **E. Grünsteidl**-Wien, **M. Haitinger**-Wien, **F. Haurowitz**-Prag, **K. Heller**-Prag, **F. Hernler**-Innsbruck, **J. Heyrovsky**-Praha, **L. van Itallie**-Leiden, **H. Jansch**-Wien, **S. Kakiuchi**-Tokio, **J. Kendall**-Edinburgh, **G. Klein**-Heidelberg, **P. D. C. Kley**-Delft, **F. Knoop**-Tübingen, **J. Knop**-Brno, **L. Kofler**-Innsbruck, **J. M. Kolthoff**-Minneapolis, **A. S. Komarowsky**-Odessa, **A. Lacourt**-Bruxelles, **R. Lucas**-Ludwigshafen a. Rh., **G. Lunde**-Stavanger, **K. L. Maljaroff**-Moskau, **H. Mark**-Wien, **A. Martini**-Rosario, **J. W. Mathews**-London, **A. Miolati**-Padova, **R. Montequi**-Santiago de Compostella, **M. Nicloux**-Strasbourg, **J. B. Niederl**-New York, **W. Nonnenbruch**-Prag, **F. Paneth**-London, **J. K. Parnas**-Lemberg, **V. Patzelt**-Wien, **W. Pauli**-Wien, **E. Philippi**-Innsbruck, **P. Pratesi**-Bologna, **D. Prianischnikow**-Moskau, **F. Rappaport**-Wien, **K. Rast**-Leverkusen, **F. E. Raurich**-Sas-Madrid, **F. Reuter**-Wien, **L. Rosenthaler**-Bern, **O. Ruff**-Breslau, **K. Scharrer**-Jena, **H. Schmalfuß**-Hamburg, **E. Schmitz**-Breslau, **N. Schoorl**-Utrecht, **F. Schulz**-Jena, **C. Schwarz**-Wien, **Y. Shibata**-Tokio, **H. Siedentopf**-Jena, **E. v. Skramlik**-Jena, **D. D. van Slyke**-New York, **A. Soltys**-Graz, **E. Späth**-Wien, **E. Starkenstein**-Prag, **Z. Stary**-Prag, **M. Steiner**-Stuttgart, **W. Stepp**-München, **A. Stock**-Karlsruhe, **K. Thomas**-Leipzig, **A. Tschermak-Seysenegg**-Prag, **A. Tschirch**-Bern, **C. Urbach**-Prag, **A. Viehoever**-Philadelphia, **P. Wenger**-Genève, **C. Weygand**-Leipzig, **S. W. Winkler**-Budapest, **H. Winterstein**-Istanbul, **O. Wintersteiner**-New York, **M. K. Zacherl**-Graz, **F. Zaribnicky**-Wien, **R. Zeynek**-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint zwanglos, mindestens ein- bis zweimal im Vierteljahr, in Heften von verschiedenem Umfange. Etwa 3 Hefte bilden einen Band von ungefähr 30 Druckbogen.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1937

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

DIE KENNZEICHNUNG DER ISOMEREN PIPERINSÄUREN MITTELS MIKROCHEMISCHER METHODIK.

Von

HERMANN LOHAUS und MAXIMILIAN STEINER.

(Aus dem Laboratorium für organische Chemie und dem Botanischen Institut der Technischen Hochschule Stuttgart.)

(Der Redaktion zugegangen am 7. September 1936.)

Vor kurzem hat der erste Verfasser über die Synthese der Isochavicinsäure[1] berichtet. Bei Fortsetzung dieser Untersuchungen schien es aus mehreren Gründen wünschenswert, eine eingehendere Charakterisierung der isomeren Piperinsäuren, insbesondere der beiden cis-trans-Formen: der Isopiperinsäure und der Isochavicinsäure vorzunehmen.

Da zunächst von dem seinerzeit hergestellten Isochavicinsäurepräparat nur mehr sehr kleine Mengen zur Verfügung standen, kamen vor allem mikrochemische Verfahren in Betracht. LUDWIG und ADELHEID KOFLER[2] haben kürzlich auf die vielseitige Verwendbarkeit des von L. KOFLER und H. HILBCK[3] angegebenen Mikroschmelzpunktapparates zur Identifizierung kleinster Substanzmengen hingewiesen. Da ferner schon die ersten Vorversuche zeigten, daß unsere Präparate beim Erhitzen auf dem Heiztisch des KOFLER-HILBCK'schen Apparates[4] vorzüglich kristallisierte

[1] H. LOHAUS u. H. GALL, A. **517**, 278 (1935).

[2] Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie, E. Haim, Wien u. Leipzig 1936.

[3] Mikrochemie, **9**, 38 (1931).

[4] Der Apparat wurde uns in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. H. KAISER, Dozent an der T. H. Stuttgart und Direktor der Städt. Katharinenhospitalapotheke zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Sublimate liefern, konnten aus dem Sublimationsverhalten und aus der kristalloptischen Beschreibung der Sublimate weitere Daten zu ihrer genauen Kennzeichnung erwartet werden. G. Klein und M. Steiner [5] haben schon 1927 auf die ausgezeichnete Brauchbarkeit der durch Sublimation unterhalb des Schmelzpunktes auf dem Mikroskopheiztisch erhaltenen, von dem unsublimierten Material habituell oft sehr wesentlich abweichenden Kristallprodukte hingewiesen. Im folgenden wird eine derartige Beschreibung der isomeren Piperinsäuren [6] und einiger bei der Synthese der Isochavicinsäure wichtiger Abkömmlinge derselben gegeben werden.

Piperinsäure bildet aus Methanol Kristalle, die sich unter dem Mikroskop als rechteckige, längsrissige Formen von blaßgelber Farbe darstellen (Tafel II, Fig. 1). Bei gekreuzten Nicols zeigen sie lebhafte Interferenzfarben. Die Schwingungsrichtung des rascheren Strahles (α') liegt parallel zur Längserstreckung der Kristalle.

Auf die Sublimationsfähigkeit der Piperinsäure haben bereits G. Klein und M. Krisch [7] kurz aufmerksam gemacht. Erhitzt man etwas Piperinsäure zwischen Objektträger und Deckglas, so sublimieren ab 170° Kristalle, wie sie Tafel II, Fig. 4 darstellt, auf das Deckgläschen. An ebenmäßig ausgebildeten Kristallen (vergl. Abb. 1) wurde ein spitzer Kantenwinkel von 47—51° gemessen. Die Auslöschung liegt parallel zu der einen Kante und den häufig auftretenden Spaltrissen. Über dem Polarisator zeigt sich ein deutlicher Dichroismus: messinggelb nach γ', gelblich-weiß nach α'. Bei gekreuzten Nicols erscheinen die meist recht dicken Kristalle fast immer im Weiß höherer Ordnung, bzw. in Eigenfarbe. An einzelnen dünneren Stücken konnte die Lage der Hauptschwingungsrichtungen entsprechend der Skizze in Abb. 1 erkannt werden. Bei 206° beginnen sich die Ecken der Kristalle abzurunden, bei 212° sind sie geschmolzen.

Isopiperinsäure bildet aus Benzol feine Nädelchen von trübgelber Farbe mit gerader Auslöschung (Tafel II, Fig. 2). Bei etwa 105° beobachtet man eine Umwandlung der Kristalle zu eigen-

[5] Jahrbuch f. wiss. Botanik, **68**, 607 (1928).

[6] Die cis-cis-Form, die Chavicinsäure, welche bisher nur aus Pfeffer dargestellt werden kann, stand uns leider nicht zur Verfügung.

[7] Österr. Botan. Zeitschr. **78**, 257 (1929).

artigen, langen, gebogenen Nadeln mit spitz zulaufenden Enden. Dieselben Kristalle entstehen bei weiterer Erhöhung der Temperatur auch als Sublimat, die beste Sublimationstemperatur fanden wir zwischen 115° und 120°. Dichroismus 0, gerade Auslöschung, Interferenzfarben grau bis gelb erster Ordnung. Schwingungsrichtung α' parallel zur Längsrichtung der Nadeln Tafel II, Fig. 5 und Abb. 2). Mikroschmelzpunkt 150°. Bei 152° sind in den Schmelztropfen noch wenige Nadeln vorhanden, die sich beim Ab-

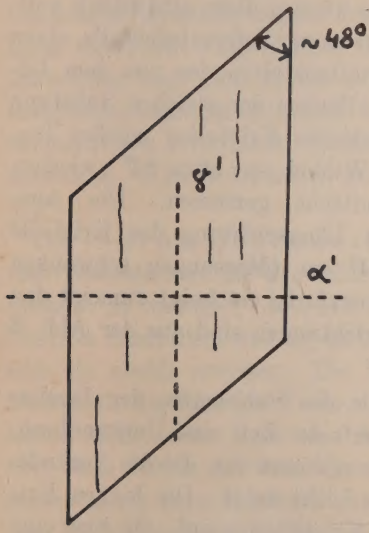


Abb. 1.

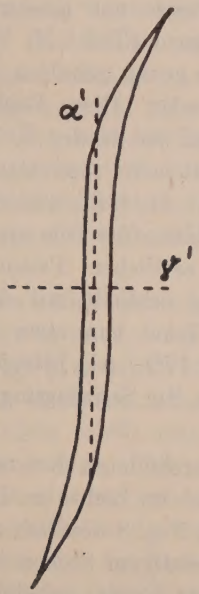


Abb. 2.

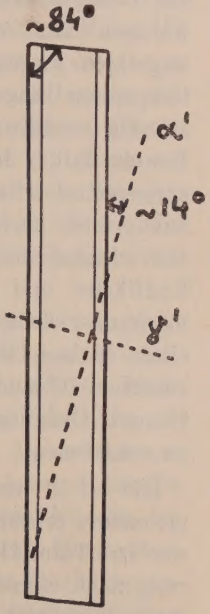


Abb. 3.

kühlen sofort vermehren und bei 150° sich bereits beträchtlich angereichert haben. Nach KOFLER gilt dieses Verhalten als bestes Kriterium für den Schmelzpunkt.

Isochavicinsäure, welche aus wässerigem Methanol erhalten worden war, bietet bei mikroskopischer Betrachtung das Bild von Tafel II, Fig. 3. Den Hauptanteil des feinkristallinen Pulvers bilden kugelige Anhäufungen von gelber Farbe, die unter gekreuzten Nicols schwach aufleuchten, ohne indes eine bestimmte

Auslöschungsrichtung erkennen zu lassen. Daneben finden sich zerstreut feine Nädelchen mit annähernd gerader Auslöschung. Ebenso verhalten sich auch einzelne kleine „Spieße", die aus den oben genannten, offenbar sphäritischen Aggregaten herausragen. Bei der Sublimation, die am besten zwischen 110° und 120° verläuft, lagert sich die Substanz zu prachtvollen, stengeligen Prismen von hellgelber Farbe um (Tafel II, Fig. 6). Zuerst verschwinden vom Objektträger die feinen Einzelkristalle und erscheinen am Deckglas als zarter Anflug von nadeligen Kristallen. Diese wachsen dann weiter auf Kosten der immer kleiner werdenden kugeligen Aggregate (Tafel II, Fig. 7). Wird die Sublimationstemperatur lange genug gehalten, so können diese schließlich vollständig verschwinden. Diese Beobachtung liefert jedenfalls einen Beweis dafür, daß die beiden Kristallgestalten des aus dem Lösungsmittel erhaltenen Präparates offenbar der gleichen Substanz zuzuordnen sind. An wohl ausgebildeten Kristallen solcher Isochavicinsäure-Sublimate wurde ein Winkel von etwa 84° zwischen Endfläche und seitlicher Prismenfläche gemessen. Die Auslöschungsrichtung schließt mit der Längsrichtung der Kristalle einen kleinen Winkel von etwa 14° ein (Messungen schwanken zwischen 10° und 17°). Als Interferenzfarbe erscheint zumeist das Grau 1. Ordnung, die Schwingungsrichtungen sind aus der Abb. 3 zu entnehmen.

Die schön ausgebildeten Kristalle des Sublimates der Isochavicinsäure erfahren im Lichte im Laufe der Zeit eine Umwandlung, wie aus Tafel II, Fig. 8 deutlich zu erkennen ist, die die Veränderung nach einmonatigem Stehen im Licht zeigt. Die langen Kristalle lösen sich in kleine, einzelne Kriställchen auf. Ob hier eine Umlagerung in Piperinsäure, die wahrscheinlich ist, vorliegt, vermögen wir heute noch nicht zu sagen. Gelöste Isochavicinsäure wandelt sich im Lichte bei Gegenwart von Jod sehr rasch in hoher Ausbeute in Piperinsäure um. Darüber berichtet der erste Verfasser an anderer Stelle [8].

Die drei besprochenen Isomeren sind nicht nur, wie eben ausgeführt, durch die Kristalltracht und Kristalloptik, vor allem der Sublimationsprodukte, sowie durch den Schmelzpunkt gut gekenn-

[8] H. Lohaus, A. **525**, 312 (1936).

zeichnet und unschwer auseinander zu halten. Sie unterscheiden sich auch deutlich in der Sublimationsgeschwindigkeit, also im Sublimationsdampfdruck. Er ist bei der Piperinsäure am größten; sie sublimiert am leichtesten und schnellsten. Bei der Isochavicinsäure ist er am geringsten.

γ-Brom-isochavicinsäure kristallisiert aus Methanol in den durch Tafel III, Fig. 9 wiedergegebenen messinggelben, $\pm$ rechteckigen Formen. Sie zeigen gerade Auslöschung. Ihre Längserstreckung fällt mit der Schwingungsrichtung des rascheren Strahles zusammen. Von 186° ab sublimieren wohlausgebildete Kristalle, wie die Tafel III, Fig. 10 zeigt. Die dicken, gelben, gerade auslöschenden Kristalle zeigen bei gekreuzten Nicols als Interferenzfarbe meist ein Weiß höherer Ordnung. Nur bei einzelnen, dünnen Individuen ließ sich daher mit einiger Sicherheit die Lage der Hauptschwingungsrichtungen feststellen. Wie bei den aus Lösungsmitteln erhaltenen Produkt fällt α' mit der Richtung der parallelen (Längs-)Kanten zusammen. Mikro-Schmelzpunkt bei 212°.

Der γ-Brom-isochavicinsäuremethylester zeigt eine Besonderheit. Er kristallisiert in zwei verschiedenen Kristallformen: in Nadeln (Tafel III, Fig. 11), welche die labilere Modifikation darstellen, und in derben, isodiametrischen Kristallen, die sich als stabil erweisen. Die Nadeln erhält man am besten aus Methanol, die körnige Form aus Aceton. Bei rascher Kristallisation bilden sich auch aus Acetonlösung zunächst Nadeln, die aber beim Stehen mit dem Lösungsmittel in die stabile Form übergehen. Auch beim Erhitzen wandeln sich die Nadeln in die beständige Körnerform um, sodaß man bei der Schmelzpunktsbestimmung je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bald unscharfe Schmelzpunkte, bald aber nur den Fließpunkt der stabilen Form beobachtet. Unter dem Mikroskop lassen sich diese Vorgänge mit aller Schärfe erfassen. Ab 90° beobachtet man Sublimation der instabilen Modifikation zu Nadeln, welche bei 103—105° schmelzen, und zugleich Umlagerung in die stabile Modifikation. Die geschmolzenen Teilchen der instabilen Form erstarren dann bei weiterer Steigerung der Temperatur zu den Kristallen der stabilen Form, welche schließlich bei 117° schmelzen. Gestaltlich und in bezug auf den Schmelzpunkt identische Formen werden erhalten, wenn man von

vorneherein körnige Kristalle zur Sublimation verwendet (Tafel III, Fig. 14). Bei sehr langsamer Sublimation erscheinen auch im Sublimat neben der stabilen Form einzelne Nadeln der labilen Form. Tafel III, Fig. 12 und Fig. 13 veranschaulichen den Umwandlungsvorgang hart am Fließpunkt der unbeständigen Modifikation. Bei tiefer Einstellung (Fig. 12) erkennt man neben den ursprünglichen Nadeln, die zum Teil bereits abschmelzen, schon einzelne der flächigen Formen, die für die stabile Modifikation charakteristisch sind. Auf dem Deckgläschen (Fig. 13) sieht man die feinen Nädelchen, die das Sublimat der unstabilen Spielart darstellen.

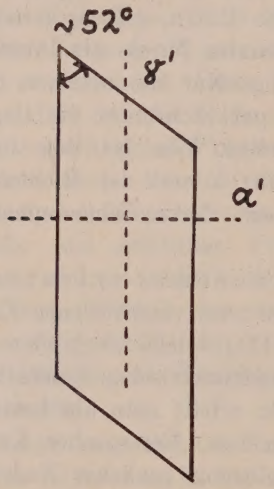


Abb. 4.

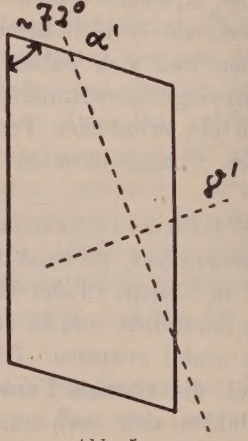


Abb. 5.

Die weißlichen Nadeln dieser unstabilen Form sind durch gerade Auslöschung gekennzeichnet, der raschere Strahl schwingt in der Querrichtung der Kristalle. Ebenso verhalten sich die Nädelchen der sublimierten Substanz. Im unsublimierten Zustand läßt die derbe Tracht der Kristalle der stabilen Modifikation eine optische Untersuchung unter dem Polarisationsmikroskop nicht zu. Das Sublimat (Tafel III, Fig. 14) zeigt bei gekreuzten Nicols parallele Auslöschung und Interferenzfarben mittlerer bis höherer Ordnung, die durch die gelbliche Eigenfarbe stark überdeckt werden. Der Kantenwinkel und die Lage der Schwingungsrichtungen geht aus der Skizze in Abb. 4 hervor.

Den Piperinsäuremethylester schließlich erhält man aus Methanol in Kristallen, wie sie Tafel III, Fig. 15 darstellt. Es sind weißliche, isodiametrische, abgerundete Formen. Das Sublimat, das bei 130° erhalten wird, zeigt Tafel III, Fig. 16. Die Auslöschungsrichtung schließt mit der Längskante einen sehr spitzen Winkel von etwa 15° ein. Die übrigen Konstanten der Kristalle mögen aus der Skizze eines typischen Stückes in Abb. 5 entnommen werden. Bei ausgeschaltetem Analysator beobachtet, man einen deutlichen Dichroismus: gelblich nach γ', rein weiß nach α'.

Zusammenfassung.

Mit Hilfe mikrochemischer Verfahren ließen sich die drei Isomeren: Piperin-, Isopiperin- und Isochavicinsäure sowie einige Abkömmlinge derselben eindeutig kennzeichnen.

Die mikrochemische Methodik gestattete es, diesen Nachweis trotz Einsatzes verschwindend geringer Substanzmengen mit einer durch andere Verfahren kaum erreichbaren Sicherheit zu führen. Damit erscheint über die besondere Zielsetzung der Untersuchung hinaus ein neuerlicher Beleg für den Wert qualitativer Mikromethoden auch bei der Arbeit des präparativ und an der Konstitutionsaufklärung von Naturstoffen arbeitenden Organikers erbracht.

Erklärung der Tafeln.

Tafel II.

Fig. 1. Piperinsäure aus Methanol. Vergr. ca. 45fach.

Fig. 2. Isopiperinsäure aus Benzol. Vergr. ca. 45fach.

Fig. 3. Isochavicinsäure aus wässerigem Methanol. Vergr. ca. 45fach.

Fig. 4. Piperinsäure. Sublimat. Vergr. ca. 210fach.

Fig. 5. Isopiperinsäure. Sublimat. Vergr. ca. 100fach.

Fig. 6. Isochavicinsäure. Sublimat. Vergr. ca. 100fach.

Fig. 7. Isochavicinsäure während der Sublimation. Vergr. ca. 100fach.

Fig. 8. Isochavicinsäure. Veränderung von Krystallen, welche etwa 30 Tage dem Lichte ausgesetzt waren. Vergr. ca. 210fach.

Tafel III.

Fig. 9. γ-Brom-Isochavicinsäure aus Methanol. Vergr. ca. 45fach.

Fig. 10. γ-Brom-Isochavicinsäure. Sublimat. Vergr. ca. 100fach.

Fig. 11. γ-Brom-Isochavicinsäure-methylester. Nadeln aus Methanol. Vergr. ca. 45fach.

Fig. 12. γ-Brom-Isochavicinsäure-methylester. Nadelform während der Sublimation, bei tiefer Einstellung. Vergr. ca. 100fach.

Fig. 13. Dasselbe Präparat bei hoher Einstellung.

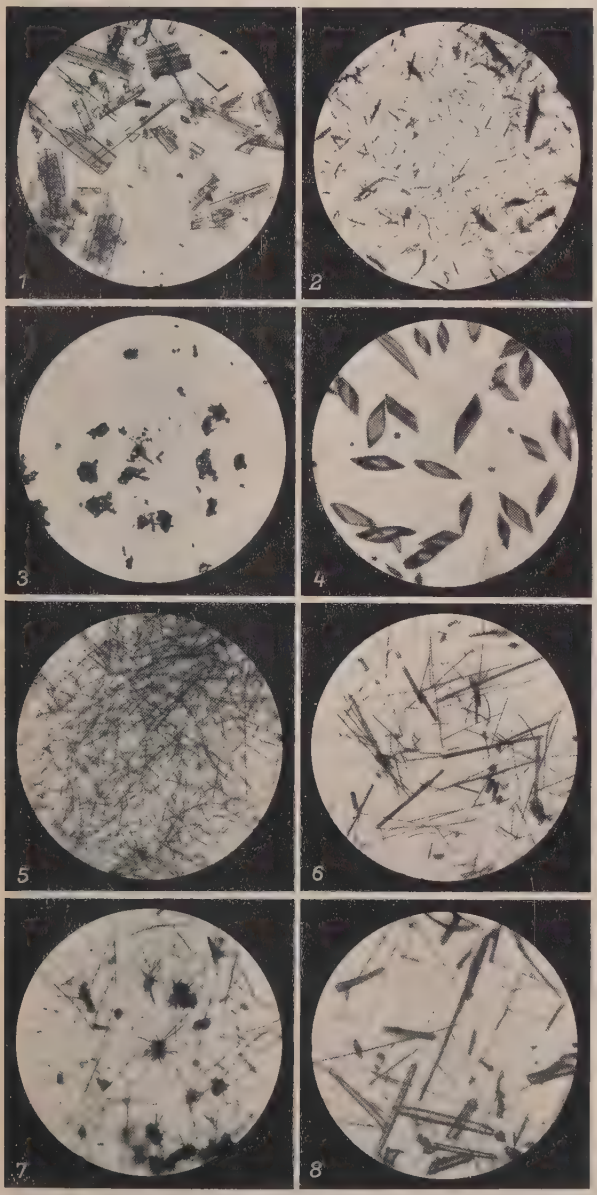
Fig. 14. γ-Brom-Isochavicinsäure-methylester. Sublimat. aus körnigen Kristallen. Vergr. ca. 100fach.

Fig. 15. Piperinsäure-methylester, aus Methanol. Vergr. ca. 45fach.

Fig. 16. Piperinsäure-methylester. Sublimat. Vergr. ca. 45fach.

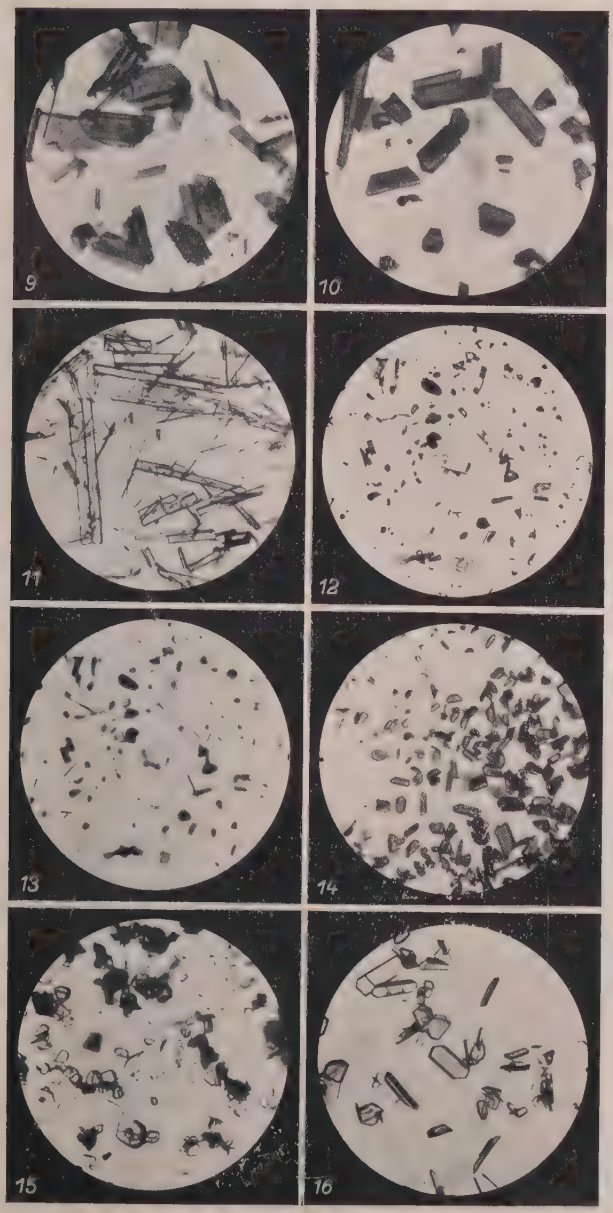
Nach Lichtbildern der Verff., aufgenommen mit dem Photographischen Okular (Phoku) nach SIEDENTOPF der Firma C. ZEISS, Jena.

H. Lohaus und **M. Steiner**, Die Kennzeichnung der isomeren Piperinsäuren mittels mikrochemischer Methodik.



Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

H. Lohaus und **M. Steiner,** Die Kennzeichnung der isomeren Piperinsäuren mittels mikrochemischer Methodik.



Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig**

Microscopic Tests for Amino Acids.

By

Joseph D. Surmatis and M. L. Willard.

Contribution from the School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State College.

(Der Redaktion zugegangen am 7. September 1936.)

Introduction.

An important characteristic of the amino acids is their ability to form additive compounds with acids and with bases. It is believed that the sensitivity of the so-called alkaloid reagents and the salts of heavy metals toward the amino acids might be employed as a means for their identification. It also is believed that a systematic scheme can be developed for the identification of the amino acids in any protein by classifying them into natural groups according to their solubilities and their sensitivities toward these reagents by means of the petrographic microscope. Such a method would provide a rapid and economical means of analysis since less than five milligrams of the individual amino-acid would be required for such a test.

Methods of Study.

The study was carried out in two stages: (1) solutions of pure synthetic amino acids were treated with a large number of reagents to determine the reagents suitable for such an investigation. (2) A mixture of human hair and casein was hydrolyzed according to Folin's method [1], and cystine and tyrosine isolated from the solution. The two amino-acids were separated by adding

[1] Folin, Journ. Biol. Chem. 8, 9 (1910).

dilute nitric acid to their suspension in water until the tyrosine crystals dissolved. The separation was checked by observing a few drops of the solution under the microscope. Solutions of the two amino-acids were treated on microscope slides with a selective list of reagents until suitable tests were obtained.

Experimental.

As a primary identification of the isolated cystine and tyrosine their crystals were examined under the microscope. Agglomeration of the crystals into clumps was prevented by adding a drop of soap solution to the slide. A few crystals of each amino acid were dissolved, in 20% hydrochloric acid, on a watch glass. The solution was neutralized with ammonium hydroxide until a light pink was obtained with phenolphthalein. Drops of these solutions were then treated with the selected reagents on microscopic slides. No immediate precipitate was produced by most of the reagents, but crystals appeared on allowing to dry spontaneously. It was observed that the rate of drying, p_H and concentration of reagents determine the size, and some times even the type of crystals. Visual magnification was 250 X. (Ten per cent reagents were used for all tests recorded in this paper.)

Results.

Nine specific tests were obtained for tyrosine. Tyrosine (Plate IV — Figure 1), itself was prepared as indicated earlier, either by adding very carefully excess ammonium hydroxide, or by recrystallizing from 95% alcohol. These crystals appeared as clear rosettes of very fine needles. They appeared as spherulites between crossed nicols.

Kraut's reagent (potassium bismuth iodide) (Plate V — Figure 1) gave with tyrosine short rods and rosettes of rods, and hexagonal shaped plates.

Marme's reagent (potassium cadmium iodide) (Plate V — Figure 5) gave with tyrosine rosettes of long needles.

Mayer's reagent (potassium mercuric iodide) (Plate V — Figure 2) gave with tyrosine tufts of fine short needles. Mercuric

chloride (Plate V — Figure 4) formed with tyrosine tufts of irradiating long fine needles.

Millon's reagent (Plate IV — Figure 7) with tyrosine gave an amphorous precipitate, from which great numbers of small round dark appearing masses were formed upon standing. These appeared to be composed of very fine needles radiating from a common center. Picric acid (Plate V — Figure 6) gave with tyrosine individuals and rosettes of broad plate-like branches or rods with pointed ends. Saccharin (Plate V — Figure 3) gave with tyrosine rosettes of very tine delicate needles. Silico-tungstic acid Plate IV — Figure 6) reacted with tyrosine to give very characteristic cross-like crystals. This was a very sensitive test.

Si specific tests were obtained for cystine. Cystine (Plate IV — Figure 2) prepared as already indicated, crystallized as hexagonal plates. Picric acid (Plate IV — Figure 3) gave definite diamond-shaped crystals. Potassium iodate Plate IV — Figure 4) crystallized as rosettes of plates, with a tendency to form spherulites. Mercuric chloride (Plate IV — Figure 5) gave very long, fine needles, some occuring in clusters. Sodium nitro-prusside (Plate IV — Figure 8) gave with cystine cross-shaped feathery crystals eminating from a common center. Wagner's reagent (Plate V — Figure 7) (iodine in potassium iodide) formed with cystine rectangular plates — also rhombic crystals displaying light cross-shaped or x shaped markings.

One specific test was obtained for glycine (Plate V — Figure 8). Millon's Reagent gave with glycine small three jointed rods. This was a good characteristic test. Pure synthetic glycine was used.

Comparative tests were made on nine different amino acids with 19 reagents to study their relative sensitiveness toward the amino acids. The following qualitative results were obtained:—

	Glycine	Cystine	Tyrosine	Alanine	Glutamic acid	Aspartic acid	Leucine	Phenyl alanine	Proline
Barium hydroxide	xx	x	x			x			x
Copper nitrate	xx	xx	x	x	x		x		x
Lead acetate	x	x	xx	x	x	x	x	x	x
Magnesium hydroxide	x								
Marme's reagent	xx		xx			x			x
Mayer's reagent	x	x	xx		x	x	x	x	
Mercuric chloride	x	x	x	x	x			x	
Millon's reagent	xx	x	xx	x	x	x	x	x	x
Picric acid	xx	xx	xx	x	x	x	xx	x	x
Picrolonic acid	xx			x					x
Platinum chloride	x	x	x						x
Potassium iodate	x	xx				x			x
Saccharin			xx					x	
Silicotungstic acid	xx	x	xx	x	x	x	x	x	x
Silver hydroxide	xx	x	x	x	xx	xx	x	x	x
Sodium nitroprusside	x	x	x					x	
Tannic acid	x	x		x	x			x	
Wagner's reagent	x		x			x			
Zinc hydroxide	x	x	x	x	xx	xx	x	x	x

x Fair Test. — xx Good Test.

Summary.

1. The amino acids were found to react with the alkaloid reagents and solutions of salts of the heavy metals giving distinctive types of crystals that may be used as a means for their identification.

2. Less than 5 milligrams of the amino acids are required for such a test.

3. Cystine and tyrosine were isolated and identified by such tests.

4. A systematic scheme of analysis might be developed for the identification of the amino acids by dividing them into natural groups according to their solubilities and sensitivity toward the various reagents.

The authors wish to acknowledge the assistance of M. L. Shaner in checking the tests and reading the manuscript.

J. D. Surmatis and **M. L. Willard,** Microscopic Tests for Amino Acids.

Fig. 1. Amino acid tyrosine.

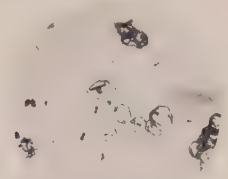


Fig. 2. Amino acid cystine

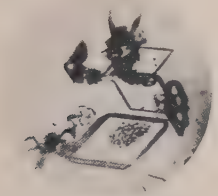


Fig. 3. Amino acid cystine. Reagent picric acid.

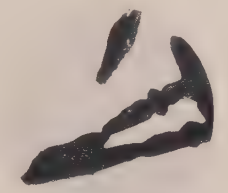


Fig. 4. Amino acid cystine. Reagent potassium iodate.

Fig. 5. Amino acid cystine. Reagent mercuric chloride.

Fig. 6. Amino acid tyrosine. Reagent silico-tungstic acid.

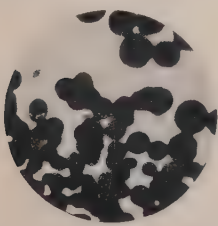


Fig. 7. Amino acid tyrosine. Reagent MILLON's.

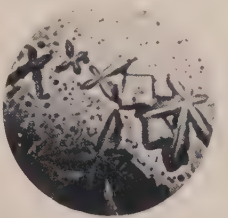


Fig. 8. Amino acid cystine. Reagent sodium-nitroprusside.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

J. D. Surmatis and **M. L. Willard,** Microscopic Tests for Amino Acids.

Fig. 1. Amino acid tyrosine.
Reagent KRAUTS.

Fig. 2. Amino acid tyrosine.
Reagent MAYER's.

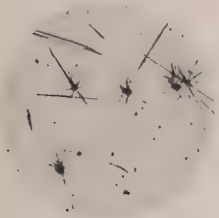


Fig. 3. Amino acid tyrosine.
Reagent saccharin.

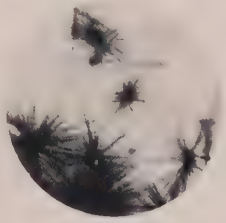


Fig. 4. Amino acid tyrosine.
Reagent mercuric chloride.

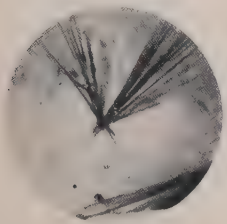


Fig. 5. Amino acid tyrosine.
Reagent MARMES.

Fig. 6. Amino acid tyrosine.
Reagent picric acid.

Fig. 7. Amino acid cystine.
Reagent WAGNERS.

Fig. 8. Amino acid glycine.
Reagent MILLON's.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

Comparative Microscopic Tests of Anabasine and its Related Compounds, its Purification, and some Physical Constants.

By

Margaret E. Zerbey, M. T. Orinick, and M. L. Willard,

Contribution from the School of Chemistry and Physics, The Pennsylvania State College.

(Der Redaktion zugegangen am 7. September 1936.)

Anabasine, $C_{10}H_{14}N_2$, was isolated by Orechoff and Menschikoff [1, 2] from a weed growing in central Asia. It resembles nicotine, with which it is isomeric, in being a β-substituted pyridine compound. Oxidation with potassium permanganate produced nicotinic acid. It was shown to be levorotatory α-piperidyl-β-pyridine, since [3] the dipyridyl resulting from dehydrogenation of anabasine was identical with the α-β-dipyridyl prepared from m-phenylene diamine by way of m-phenanthroline and dipyridyl-α-β'-dicarboxylic acid-β-α' by the Skraup-Vortmann [4] synthesis.

C. R. Smith [5] obtained from among the reaction products of sodium, pyridine, and oxygen an optically inactive base of the same constitution as anabasine, which he named neonicotine. This was found useful as an insecticide because of its toxicity for soft-bodied insects [6].

Smith [7] was unsuccessful in an attempt to prepare neonicotine by partial hydrogenation of α-β-dipyridyl. Instead α-pyridyl-β-piperidine or isoneonicotine is formed, as is shown by its oxidation

[1] Orechoff, Compt. Rend. **189**, 945 (1929).
[2] Orechoff and Menschikoff, B. **64**, 266 (1931).
[3] Orechoff and Menschikoff, B. **65**, 232 (1932).
[4] Skraup and Vortmann, Monatsh. **3**, 599 (1882).
[5] Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 277 (1931).
[6] Smith, Richardson, and Shepard, Journ. Econ. Entomol. **23**, 863 (1930).
[7] Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 277 (1931).

to picolinic acid. MENSCHIKOFF and GRIGOROVITCH[8] could not synthesize racemic anabasine either by partial hydrogenation of α-β'-dipyridyl or by partial dehydrogenation of α-β'-dipiperidyl.

Recently SPÄTH and MAMOLI[9] obtained d-l-anabasine by condensation of N-benzoyl piperidone with the ethyl ester of nicotinic acid, heating of the product with concentrated hydrochloric acid, and reduction of the resulting base with hydrogen and palladinized animal charcoal.

The purpose of this study is to compare anabasine with related alkaloids by microscopic tests as a means of identification and to determine some of its more important physical constants.

Purification of Anabasine.

Samples of commercial "anabasine sulfate" were obtained through the kindness of Mr. C. R. SMITH, of the Insecticide division, Bureau of Entomology and Plant Quarantine, Washington, D. C., and Mr. PHILIP GARMAN, of the Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven, Connecticut. The anabasine sulfate was treated with a 20% solution of sodium hydroxide. This was allowed to stand overnight and the oil layer was extracted with ether. The oil layer containing the alkaloids was distilled under reduced pressure into 21 fractions.

A precision distillation column was used to fractionate the anabasine. This was of the total condensation, partial take-off type, with a diameter of 1.2 centimeters, and a length of 60.0 centimeters, packed with glass helixes[10]. Glass helixes were used in order to prevent any change in the alkaloid by contact with metal. NELSON[11] distilled anabasine in a column with nickel gauze plates, and found some water-soluble material which may have been formed by dehydrogenation of the anabasine. The column used had ten theoretical plates, according to the method of FENSKE, QUIGGLE, and TONGBERG[12].

---

[8] B. **69**, 496 (1936).

[9] B. **69**, 1082 (1936).

[10] WILSON, PARKER, and LAUGHLIN, Journ. Amer. Chem. Soc. **55**, 2795 (1933).

[11] Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 1989 (1934).

[12] Ind. Eng. Chem. **24**, 408 (1932).

Physical Properties.

Anabasine is an oily liquid with an odor resembling that of nicotine. It is colorless or very pale yellow when freshly distilled, but gradually darkens just as nicotine does. It differs from nicotine in being soluble in water in all proportions.

Determinations of constants were made on fractions 2, 5, 8, 11, 16, and 19 of the 21 fractions obtained by distillation.

Density was determined by the micro-pycnometer method. Optical rotation was determined with 5% alcohol solutions of the alkaloid, using a triple-field polarimeter. Refractive index was determined with an Abbé refractometer at constant temperature.

The experimental data are as follows:

Fraction number	n_D^{20}	d^{20}	$(\alpha)^{25}$	
2	1.5290	1.0389	—73.9	
5	1.5335	1.0427	—	
8	1.5353	1.0458	—76.2	
11	1.5358	1.0473	—	
16	1.5382		—79.1	
19	1.5387	1.0483	—90.4	
Nelson [13]	1.5443	1.0481	—59.66	20°
Orechoff [14]		1.044	—47.21	
Orechoff and Menschikoff [15]	1.5430	1.0455	—82.80	

An attempt was made to purify anabasine by freezing with carbon dioxide snow. It solidified to an extremely viscous mass, but did not crystallize.

A thin film of anabasine exhibits greenish-yellow fluorescence in ultraviolet light. The meniscus of the liquid shows strong yellow fluorescence.

Microscopic Tests.

The tests were made with the common alkaloid reagents. The tables indicate the nature of the various precipitates as observed under the microscope. Table I shows comparative tests for anabasine and related alkaloids. Table II shows the results of tests on several fractions of the anabasine.

[13] Journ. Amer. Chem. Soc. **56**, 1989 (1934).

[14] Compt. rend. **189**, 945 (1929).

[15] B. **64**, 266 (1931).

Table I.

Reagent	Nicotine	Anabasine	Lupinine	Collidine	Lutidine
Gold chloride.	Very heavy precipitate, crystallizing into sheaf-like crystals.	Large yellow rosette crystals with curving arms. Parallel extinction. Negative elongation. Brilliant polarization colors.	Small yellow rods and a few rosettes. Anisotropic. Parallel extinction. Positive elongation.	Green precipitate.	Long rods.
Mercuric chloride.	Small rosettes.	White granular precipitate, with few rosettes. Rosettes and radiating needles are formed on stirring. Anisotropic, with parallel extinction. Negative elongation.	Rods and rosettes. Anisotropic. Parallel extinction. Negative elongation.	Small needle-like tufts.	Amorphous mass.
KRAUT's reagent.	Orange and brown rods.	Orange-brown rods. Anisotropic. Oblique extinction.	Mostly cubes, with a few monoclinic plates.	Triangular leaf-like crystals.	Brush-like crystals.
WAGNER's reagent.	Reddish-brown amorphous precipitate.	Reddish-brown oily drops.	Cubes and rectangular crystals.	Rectangular crystals.	Cubic crystals.

Table I, 1st continuation.

Reagent	Nicotine	Anabasine	Lupinine	Collidine	Lutidine
MAYER's reagent.	Great numbers of small spherical crystals.	Yellowish-white precipitate. Oil drops first, then spherical crystals, with a few rosettes and hexagons. Isotropic on the hexagonal face and anisotropic with parallel extinction in side view. Positive elongation in side view. No bright polarization colors.	Large, long rods.	Cubic crystals.	Cubic crystals.
Picric acid.	Yellow tufts of needles.	Yellow sheaf-like groups of needles. Anisotropic, with parallel extinction and negative elongation.	Irregularly shaped crystals.	Long rods.	Thread-like mass.

Table I, 2nd continuation.

Reagent	Nicotine	Anabasine	Lupinine	Collidine	Lutidine
Barium nitrate.	Small rosettes and dumb-bell shaped crystals.	Tiny rosettes and dumb-bell shaped crystals. Spherulites. Anisotropic, with parallel extinction and negative elongation.	Large cubes.	Small cubes.	Small cubes.
Platinum chloride.	Monoclinic plates.	Small yellow spherical crystals and aggregates. Isotropic.	Many small cubes.	Rods, grouped in bunches.	Cubes.
Silicotungstic acid.	White precipitate.	White precipitate.	Few rosettes.	Cubes.	Rosettes.
Phosphoantimonic acid.		Yellow precipitate of tiny grains and aggregates. Apparently isotropic.			
Phosphomolybdic acid.		Yellow precipitate.			

Table I, 3rd continuation.

Reagent	Nicotine	Anabasine
Cadmium iodide.		White radiating needles. Spherulites. Anisotropic. Parallel extinction. Positive elongation.
Potassium iodide and hydrogen peroxide.		Yellow-brown oil, thin rods, and radiating crystals. Anisotropic. Parallel extinction. Negative elongation.
Cobalt thiocyanate.	Blue star-shaped crystals and radiating groups.	Blue star-shaped crystals with four points. Blue lentil-shaped crystals, and bright blue needles and radiating pointed crystals. Anisotropic. Parallel extinction. Positive elongation.

Table I, 4th continuation.

Reagent	Nicotine	Anabasine
MILLON's reagent.		Radiating needles and rods. Anisotropic. Parallel extinction. Positive elongation.
MARME's reagent.		Yellow-white precipitate. Tiny grains and groups of grains. Apparently isotropic.

Table II.

Microscopic tests of various fractions of Anabasine.

Reagent	Fraction 1.	Fraction 14.	Fraction 21.
Ammonium molybdate	Oily granular precipitate on standing.	Oily granular precipitate on standing.	Light, oily precipitate on standing.
Zinc chloride.	Gelatinous, white ppt. Appears yellow on standing.	White gelatinous precipitate.	White granular precipitate.
Silver nitrate.	Black granular precipitate.	Black granular precipitate.	Black granular precipitate.
Sodium carbonate.	Forms brush-like needles.	Brush-like clumps of needles.	Fine needles in round clumps.
Zinc chlor-iodide.	Yellow granular precipitate.	Yellow granular precipitate.	Yellow granular precipitate.
Phosphomolybdic acid.	Many small triangular crystals on standing.	Granular yellow appears in clumps.	Yellow precipitate.
Potassium chromate.	Yellow rectangular cubic crystals.	Yellow rectangular and needle-like crystals.	Granular precipitate with small needles.
Gold chloride.	Rosettes having curved arms.	Rosettes with curved arms.	Amorphous precipitate.
Mercuric chloride.	White granular precipitate	Few rosettes.	Amorphous, brown, granular precipitate.
KRAUT's reagent.	Amorphous precipitate.	Large, irregular, plate crystals.	Granular. precipitate with few cubes.

Table II, Continuation.

Reagent	Fraction 1.	Fraction 14.	Fraction 21.
WAGNER's reagent	Yellow-brown precipitate.	Yellow-brown precipitate.	Cubes and rectangular crystals.
MAYER's reagent.	Few rosettes.	Many small, irregular rosettes.	Amorphous mass.
Platinum chloride.	Cubes.	Cubes, few in number.	Amorphous precipitate.
Silico-tungstic acid.	White precipitate.	White precipitate, with a few leaf-like crystals.	White precipitate.
Barium nitrate.	White precipitate.	Small rods.	White precipitate with cubes.

Summary.

Since the physical constants varied for each distilled fraction, it is hardly possible to name any specific fraction as pure anabasine, entirely free from lupinine and other impurities. However, the comparative microscopic tests on various fractions would indicate that pure anabasine is between the fractions number 8 and 14.

All of the microscopic tests for anabasine produced crystals very similar to those of nicotine. The most distinctive test for anabasine is the gold chloride test. The crystals formed with gold chloride differ from those produced with gold chloride and nicotine.

The authors wish to acknowledge the assistance of Mr. G. H. FLEMING for performing the distillation and for valuable suggestions throughout the work.

Micro Determination of Hydroxyl- and Amino Groups.

By

Frank H. Stodola.*

From the Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn.

(Eingelangt am 7. Oktober 1936.)

Introduction.

A micro adaptation of the Verley-Bölsing[1] method for the determination of hydroxyl groups has been developed for use in the study of the lipids of the tubercle bacillus. The simplicity of the reagents, the apparatus and the determination itself makes the method at times preferable to the micro Zerewitinoff determination. Like this method it has the advantage over an acetyl determination in that it removes the necessity for the isolation of the acetate; aside from the saving of time and material, this is especially desirable in the field of lipids, the acetyl derivatives of which are not infrequently low-melting solids of poor definition.

Reagents.

Acetic Anhydride: Reagent quality acetic anhydride is distilled, the first and last fractions being rejected.

Pyridine: Merck's reagent is refluxed for one hour over barium oxide and distilled. The fraction 114—115° C. is taken.

---

* National Tuberculosis Association Fellow 1934—1936.

[1] A. Verley and Fr. Bölsing, B. **34**, 3354 (1901).

See also V. L. Peterson and E. S. West, Journ. Biol. Chem. **74**, 379 (1927). E. S. West, C. L. Hoagland and G. H. Curtis, Journ. Biol. Chem. **104**, 627 (1934).

D. M. Smith and W. M. D. Bryant, Journ. Am. Chem. Soc. **57**, 61 (1935). M. Freed and A. M. Wynne, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 278 (1936).

Acetylating Mixture: One volume of the pure acetic anhydride is added to four volumes of the purified pyridine. The reagent shows no change in titration value after being stored for several weeks in a glass stoppered bottle out of contact with air although the liquid acquires a yellow coloration after about a week.

Neutral Alcohol: Alcohol is distilled from sodium hydroxide.

Alcoholic NaOH Standard Solution: An approximately 0.02-N solution of sodium hydroxide is made by adding the calculated volume of concentrated lye prepared according to SÖRENSEN to neutral alcohol. The solution is standardized against a weighed amount of approximately 0.1-N HCl solution for which the content of HCl per gram has been accurately determined. Phenolphthalein is used as indicator. Near the end of the titration, a stream of carbon dioxide-free air, passed over the solution, prevents the fading of the pink color.

Apparatus.

The apparatus is shown in figure 1. The sample and the acetylating mixture are weighed in the reaction flask (a) which is fitted with the glass stopper (b). The rubber bulb pipette (c) is used for transferring the acetylating mixture to the bottom of the reaction flask without touching the sides. It is quite easy in this way to deliver the desired amount of liquid since the average weight of a drop can be determined beforehand.

During the heating of the acetylating mixture the reaction flask is attached to the condenser (d), the inside diameter of which is 5 mm. at the tip of the glass joint. This well ground joint is lightly lubricated with vaseline. The top of the condenser is protected by a drying tube filled with dehydrite.

For the titration an ordinary weight burette of 20 to 25 cc. capacity is used. Vaseline is suitable as a stop cock lubricant. A weight burette is

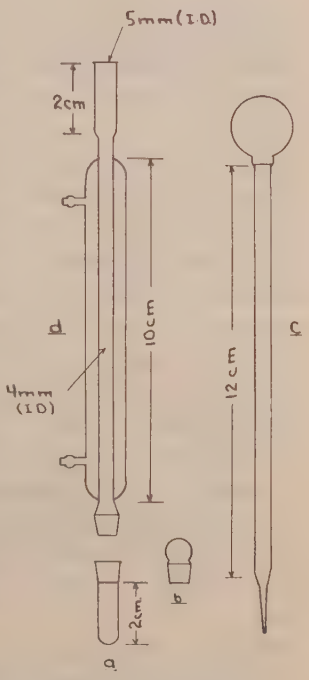


Fig. 1. Micro Acetylation. (a) Reaction Flask, (b) Stopper, (d) Condenser, (c) Bulb Pipette. ½ Nat. Size.

prefered because of the unsatisfactory drainage of alcoholic solutions in a micro burette.

The Determination.

With every new batch of acetylating mixture, a blank is carried out as follows: The reaction flask and stopper are weighed to the nearest hundreth of a milligram using a glass stand to hold the flask upright on the balance pan. By means of the bulb pipette from 70 to 120 mg. of the acetylating mixture, depending on the capacity of the weight burette, are transferred to the bottom of the flask which is then weighed again. The flask is attached to the condenser, and the water is turned on. The tip of the flask is fitted into the hole of a rubber stopper placed on the bottom of a small evaporating dish containing glycerol. The bath is kept at 95 to 100° C. for one hour, then removed, and the flask is wiped well with a moist cloth. One cubic centimeter of the purified pyridine is measured off into a small test tube. A few drops of this pyridine are taken with the bulb pipette and used to rinse the inside of the condenser. After allowing a short time for drainage, the reaction flask is removed from the condenser and transferred with forceps into a 50 cc. Erlenmeyer flask containing 2 cc. of the purified pyridine. Now the condenser is rinsed into the Erlenmeyer flask with the remainder of the 1 cc. portion of pyridine. Then 3 cc. of carbon dioxide-free water are added dropwise to the contents of the Erlenmeyer flask, and the sides of the flask are rinsed with 5.0 cc. of neutral alcohol. After addition of phenolphthalein the contents of the flask are titrated with alcoholic NaOH standard solution. Near the end of the titration a stream of carbon dioxide-free air is passed over the titrated solution to prevent the fading of the end point color. The number of millimoles of acetic acid furnished by one milligram of acetylating mixture is calculated from the weight of standard solution used.

The procedure of the determination is identical with that of the blank. Of course, the sample to be analyzed is weighed in the reaction flask before adding the acetylating mixture. An amount of acetylating mixture is used to provide at least a 100% excess of acetic anhydride. The calculation is illustrated by the following example: A blank with 69.99 mg. of acetylating mixture required

11.016 g. of standard solution (containing 0.02622 millimoles of NaOH per gram). For a determination on 4.980 mg. of resorcinol 86.61 mg. of the acetylating mixture were used. In a blank, this amount of acetylating mixture would require $\frac{86.41}{69.99} \times 11.016 =$ $= 13.600$ g. of standard NaOH, whereas after the acetylation of the above quantity of resorcinol only 10.241 g. of standard solution were needed for the titration of acetic acid. The difference of 3.359 g. of standard solution is equivalent to the amount of bound acetyl. The percentage of hydroxyl in the sample is equal to

$$100 \times \frac{3.359 \times 0.02622 \times 17.00}{4.980} = 30.0\% \text{ OH.}$$

Discussion.

The method appears to be applicable to all hydroxy- and amino compounds stable in pyridine at 100° C. and yielding acetates not readily hydrolyzed. The reaction with tertiary hydroxyl groups is, of course, imcomplete.

The method has been of use in this laboratory in the elucidation of the structure of a $C_{35}H_{69}(OCH_3)(OH)_2$ compound, phthiocerol, recently isolated from the human tubercle bacillus, of a $C_{14}H_{22}O_3$ phenol from the leprosy bacillus, and of the higher hydroxy acids of the avian tubercle bacillus. Results on compounds of known composition show acceptable agreement with theory:

Resorcinol (30.2% OH):
taken 5.950 mg., found 29.6% OH
taken 4.980 mg., found 30.0% OH

Methyl 9, 10 dihydroxy-stearate (10.3% OH):
taken 8.115 mg., found 10.0% OH
taken 17.93 mg., found 10.4% OH
taken 17.83 mg., found 10.1% OH

Tetramethyl hydroquinone (20.5% OH): taken 6.650 mg., found 20.3% OH
Pseudo cumidine (11.9% NH_2): taken 5.670 mg., found 11.9% NH_2

Summary.

A micro method for the determination of hydroxyl- and amino groups according to VERLEY and BÖLSING has been developed. It has simplicity of reagents, apparatus and procedure to recommend it for laboratory routine. The reliability has been demonstrated in the analysis of resorcinol, methyl 9, 10 dihydroxystearate, tetramethyl hydroquinone and pseudo cumidine.

„Warum und wann Mikrochemie?"

Von

C. J. van Nieuwenburg.

Delft.

Vortrag bei der Gründung der Österreichischen Mikrochemischen Gesellschaft (27. April 1936: Wien) und der Societas Microchemica Č. S. R. (25. April 1936: Prag.)

1. Die Mikrochemie hat keine ruhigen Kinderjahre, kein dauerndes Elternhaus gekannt. Geboren, wenn man es so skizzieren will, als der Holländer Anthonie van Leeuwenhoek 1705 seine Untersuchungen "On the figures of Salts" in den Londoner Philosophical Transactions publizierte, wurde sie gleichsam wiedergeboren, als Marggraf in Deutschland 1747 das Mikroskop zu Hilfe rief, um den von ihm im Rübensaft gefundenen Zucker als Saccharose zu identifizieren; als Keim gepflegt in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts von dem französischen Zoologen Raspail, später von dem holländischen Zoologen Harting; systematisch entwickelt in qualitativer Richtung von Bořický in Prag, Streng in Gießen und sehr im besonderen von Haushofer in München und von Behrens in Delft; zusammengefaßt von den Belgiern Klément und Rénard, von den Holländern Kley und Schoorl, und zuletzt noch von Chamot und Mason in den Vereinigten Staaten; und schließlich in den letzten 25 Jahren auch mit großem Erfolge in der quantitativen Analyse von der österreichischen Schule durchgeführt, von der ich nur die Namen Emich und Pregl zu nennen brauche.

Fürwahr, eine unruhige Entwicklung, die zum Nachdenken stimmt! In diesem Sinne bitte ich Sie, meinen heutigen Vortrag auffassen zu wollen. Ich widme denselben ehrerbietig den gegenwärtigen Führern der Entwicklung dieser jungen Wissenschaft!

2. Die Frage: „Warum und wann Mikrochemie?" ist in vielen Fällen sehr einfach zu beantworten, nämlich mit den Worten:

„weil und wenn man dazu gezwungen wird durch Mangel an Ausgangsmaterial!“ Über diese „obligatorische Mikrochemie“ möchte ich jetzt so wenig wie möglich sprechen. Dies ist auch kaum nötig. Jeder Analytiker weiß jetzt wohl zur Genüge, daß Methoden ausgearbeitet sind, die ihn befähigen, in vorkommenden Fällen eine quantitative Analyse mit einigen Milligramm und eine qualitative Analyse mit noch viel weniger Stoff auszuführen. Man suche hinter meinem Schweigen über diese „obligatorische Mikrochemie“ jedoch vor allem keine Geringschätzung! Im Gegenteil: ich hege größte Bewunderung für die Tüchtigkeit und die Ingeniosität, die sich dabei offenbart und betätigt. Diese Arbeit ist es gewesen, die einen entscheidenden Einfluß auf die ganze Entwicklung der modernen organischen Chemie gehabt hat, im besonderen auf diejenige der Naturstoffe, Vitamine, Blütenfarbstoffe, Hormone, vegetabilische Wachsstoffe u. dergl., ferner auf die Entwicklung der klinisch-chemischen Untersuchungen und ebensosehr auf diejenige der anorganischen Analyse, wie z. B. bei der Kontrolle der komplizierten chemischen Prozesse, die sich in der modernen Glühlampe und der Radiolampe abspielen, kurz, diese Art Mikrochemie ist Pionierarbeit bester und lohnendster Art gewesen; aber doch will ich darüber nicht an erster Stelle sprechen: Guter Wein lobt sich ja selbst.

Was mir interessanter und auch vom propagandistischen Standpunkte aus wichtiger scheint, ist die Frage, inwieweit die mikrochemische Analyse schon jetzt an die Stelle der alten makrochemischen treten kann. Welche Vorzüge, aber auch welche Nachteile bietet sie in denjenigen Fällen, in welchen man zwischen mikro- und makro die freie Wahl hat? Wie weit wird man nach unten gehen können, ohne auf ernste Schwierigkeiten zu stoßen?

Ich weiß nicht aus Erfahrung, wie die Sachlage in Österreich ist; aber man begegnet beim Propagieren mikrochemischer Methoden nicht selten einem gewissen Widerstande. Und vielleicht ist dafür auch wohl ein gewisser Grund vorhanden. Schon das Wort Mikrochemie ist nicht sehr glücklich gewählt: eine besondere Art Chemie liegt diesem Zweige der Wissenschaft m. E. in der Tat nicht zugrunde. Mikro-Analyse wäre vielleicht eine glücklichere

Benennung gewesen. Aber es gibt gewichtigere Faktoren, welche Abneigung bewirken können, und ich habe es mir zur Aufgabe gestellt, einige davon ans Licht zu ziehen und zu besprechen. Und hierbei muß ich schon wieder einer möglichen irrigen Beurteilung meiner Erfassungsweise vorbeugen, nämlich, daß man mich für einen „Schwarzseher" ansehen wird. Nichts liegt aber meiner Natur und meiner Absicht ferner.

Aber ein Optimist darf doch auch keineswegs blind sein vor den Einwänden der Gegenseite und den tatsächlichen Schwierigkeiten. Will man mit Erfolg Propaganda machen für die Methoden und Apparate der Mikro-Analyse als die chemische Analyse der nächsten Zukunft — und hierfür sprechen zwingende Gründe — und will man den Weg zu diesem Ziele rationell vorbereiten, dann gebietet die Ehrlichkeit, die Vorzüge und Nachteile öffentlich einander gegenüberzustellen und zu zeigen, daß die ersteren schwerer wiegen als die letzteren. Aber auch taktische Erwägungen deuten in dieser Richtung. In der Wissenschaft ist Wachstum immer eine harmonische Entwicklung gewesen, nie ein Umsturz. Wollen wir eine möglichst große Anzahl Analytiker auf unsere Seite ziehen, dann müssen wir uns m. E. vorläufig — man beachte wohl dieses Wörtchen „vorläufig" — auf diejenigen Arbeitsmethoden konzentrieren, welche möglichst wenig neue Beschwerlichkeiten mit sich bringen. Auch darum ist es nötig, die Nachteile, welche der Mikrochemie anhaften, deutlich ins Auge zu fassen. Für mich ist es eine Sache von größter Bedeutung, die Grenze der Menge Ausgangsmaterial zu finden, unterhalb deren die Schwierigkeiten so ernst werden, daß sie anfangen, zwar nicht den erfahrenen Mikrochemiker, wohl aber den gewöhnlichen Analytiker abzuschrecken. Diese Grenze muß m. E. unsere Hauptmacht vorläufig nicht überschreiten, wenn sie keinen unnötigen Widerstand provozieren will. Pionierarbeit im fremden Gebiet ist, wie ich bereits sagte, vortrefflich und lobenswert. Dieselbe darf aber nicht zu einer Vernachlässigung dessen führen, was hinter der Linie gebaut und konsolidiert werden muß, ehe die Hauptmacht weiter vorrückt.

Gerade hierin kann eine nützliche Aufgabe für den jungen nationalen und ebensosehr für einen internationalen mikrochemischen

Verein liegen. Klarheit, deutliche Zielstellung und in gewissem Sinne auch schon Zusammenfassung ist dasjenige, was die Mikrochemie momentan vor allem benötigt; wir müssen uns aneinanderschließen, nicht weil wir gleichgesinnt sind, sondern gerade weil wir noch so wesentlich verschieden denken und arbeiten!

3. Indem ich nunmehr zu meinem eigentlichen Thema komme, möchte ich beginnen mit der quantitativen Mikroanalyse.

Ihre Vorzüge, auch dort, wo man nicht dazu gezwungen wird, sind „luce clarius“, und, wenn sie mir gestatten, diesbezüglich einmal mehr als Mensch denn als Chemiker zu sprechen, dann möchte ich ihrer Eleganz vor allem anderen Anerkennung zollen. Es ist denn auch wohl kein Zufall, daß sie gerade in Wien solche begeisterte Anhänger gefunden hat. Wir wollen bei unserer Arbeit doch auch eingedenk bleiben, daß wir wissenschaftlichen Arbeiter doch keine „Chemie-Maschinen“, sondern „Menschen“ sind und als solche auch Bedürfnis an einer Befriedigung gewisser ästhetischer Regungen haben. Wenn deren Bedeutung auch — oder vielleicht sogar gerade — für den Erfolg wissenschaftlicher Leistungen in der Vergangenheit wohl einmal unterschätzt sein möge, jetzt wissen wir doch wohl — contradictio in terminis — wie schwer diese „Imponderabilien“ wiegen.

Wenn ich dann von dieser immateriellen Exkursion auf die gegensätzliche Seite übergehe, dann könnte ich unter den sachlichen Vorzügen der Mikroanalyse eine sehr beträchtliche Ersparung an Kosten nennen. Nicht nur sinkt der Verbrauch an Chemikalien in demselben Grade, wie wir mit unserer Menge Ausgangsmaterial hinuntergehen, sondern außerdem bringt auch die Verkleinerung des erforderlichen Raumes und der Apparatur eine sehr bedeutende Ersparnis mit sich. Vergleichen Sie z. B. den alten „Betrieb“ der Elementaranalyse mit demjenigen nach der Verbrennungsmethode Pregl's oder den Hydrogenierungsmethoden ter Meulen's. Früher war dazu ein „Saal“ mit großen Abzügen gebräuchlich, um die Verbrennungsgase der hunderten Bunsenbrenner abzuführen und auch, um die Temperatur mindestens einigermaßen erträglich zu machen, kurz, ein Raum, den man vor Besuchern meistens verborgen hielt. Jetzt ist an seine Stelle ein kleines Zimmer getreten, das von vielen organischen Laboratorien

deren nettesten und am wenigsten unhygienischen Teil bildet, und dessen Charakter vielleicht am typischsten durch den Umstand gekennzeichnet wird, daß man dort die Mikrowaage ruhig gegenüber dem Verbrennungsapparat stehen sieht.

Falls Verminderung der Kosten nicht so sehr im Vordergrunde steht, dann kann die soviel wohlfeilere Arbeitsweise der Mikroanalyse dazu führen, daß man zum Gebrauch von Reagenzien oder Materialien übergeht, deren Anwendung bei Makro-Ausführung prohibitiv teuer werden würde. Ich denke dabei an den viel allgemeineren Gebrauch von Platinschalen und -tiegeln, der bei der Makroanalyse wegen der Kosten eigentlich noch viel zu oft unterlassen wird, zum Schaden der Richtigkeit der Analyse, aber ebenfalls an den Gebrauch teurer Reagenzien. Nehmen Sie als Beispiel die quantitative Kaliumbestimmung. Meines Erachtens hätte ein großer Teil der vielen Arbeit, die auf die Vervollkommnung der Perchloratmethode verwandt worden ist, unterbleiben können, wenn man die Kostenersparnis direkt in einer Mikroausführung mittels der von altersher bekannten Platinchlorwasserstoffsäure oder nötigenfalls sogar mit Perrhensäure gesucht hätte. Besonders auch beim akademischen Unterricht an eine große Anzahl Schüler, denen man solche wirklich guten Methoden doch ungern vorenthält, ist die Umschaltung auf Mikro geradezu ein erlösender Ausweg.

Unsere Zeit fordert jedoch nicht allein Ersparung an Materialien und an Raum, sondern auch an Zeit, und gerade in dieser Hinsicht bietet die Mikroanalyse wohl den größten Vorteil; ermöglicht sie doch eine *Schnelligkeit des Arbeitens*, welche diejenige der alten Methode sehr bedeutend übertrifft, wenigstens, was die gravimetrische Analyse anbelangt. Verfolgen wir einmal, welche Operationen es sind, die viel Zeit beanspruchen, dann zeigt sich, daß es folgende sind: Das zur Lösung bringen des Ausgangsmaterials, das Filtrieren, das Auswaschen, das Eindampfen, das Trocknen und eventuell auch die Elektrolyse, merkwürdigerweise alles Operationen, bei welchen das Verhältnis der aktiven Oberfläche zum Volumen maßgebend für die Schnelligkeit ist. Und obwohl nun durch Benutzen kleinerer Apparate, Schalen, Bechergläser, Filtertiegel u. dergl. natürlich die wirksame Oberfläche selbst kleiner wird, so zeigt sich doch, daß das genannte Verhältnis bei der Mikroausführung erheblich größer wird; und zwar

wird, wenn man bei Beibehaltung der Form, den Inhalt achtmal verkleinert, dieses Verhältnis auf das Doppelte steigen. Dieser Befund steht in gutem Einklange mit unseren Erfahrungen. Man kann ruhig sagen, daß durch Verringerung der Ausgangsmenge im Verhältnis 1 : 10 die Geschwindigkeit der Analyse auf rund das Doppelte gesteigert wird.

Gerade deswegen wäre es meines Erachtens von großer wirtschaftlicher Bedeutung, wenn wir die technische Analyse dazu bringen könnten, mehr nach dem Niveau von rund 10 mg Ausgangsmaterial umzuschalten, und auch darum empfiehlt es sich, ins Auge zu fassen, welche Schwierigkeiten dieser veränderten Einstellung einstweilen noch im Wege stehen.

4. Solche Schwierigkeiten gibt es in der Tat viele, und sie werden von einigen Mikro-Begeisterten wohl einmal zu leicht geschätzt. Um eine einigermaßen systematische Übersicht über dieselben zu erlangen, bitte ich Sie, mir bei einer mehr allgemein gehaltenen Besprechung der Analysenfehler zu folgen, und zwar zunächst bei der gravimetrischen Analyse.

Diese möchte ich nun in Zusammenhang mit gewissen arbiträr zu stellenden Genauigkeitsforderungen betrachten und bezüglich dieser Genauigkeit wieder zweierlei Art unterscheiden:

Zunächst die Forderung, daß das Resultat nicht mehr als relativ ½% + oder — von der Wahrheit abweichen darf,

und daneben die Forderung, daß die Reproduzierbarkeit der Bestimmung derart sei, daß die äußersten Werte nicht mehr als relativ 0,1% vom Durchschnittswert abweichen, die Gesamtdifferenz also höchstens 0,2% beträgt, oder wenigstens, daß wir uns bei der Analyse so anstellen, als ob dieser Wert der Genauigkeit erreichbar wäre.

Man hat sich die wesentliche Verschiedenheit dieser beiden Sachen, die der Sprachgebrauch zu Unrecht beide als „Genauigkeit der Analyse“ bezeichnet, bei Betrachtungen wie dieser, gut zu vergegenwärtigen. Die zweite Forderung wird vermutlich wenig Widerspruch hervorrufen, die erste bei einigen von Ihnen wohl. Es ist hier nicht der Ort, über die bei „normalen“ analytischen Methoden zu erreichende Genauigkeit im Sinne von Wahrheit in Diskussion zu treten. Nach meiner Überzeugung ist ein Resultat, das nicht mehr als einige Zehntel Prozent von der Wahrheit abweicht,

nur in verhältnismäßig seltenen Fällen zu erreichen und wir müssen mit einer möglichen Abweichung von ½—1% als Regel rechnen. Man sollte sich diese Realität stets gut vor Augen halten; wer sie bezweifeln sollte, den verweise ich auf die verschiedenen Gemeinschaftsversuche, die in den letzten Jahren für eine Anzahl Verfahren verrichtet worden sind oder auf die Änderungen, die einige wichtige Atomgewichte, wie z. B. diejenigen von Bor, Silicium, Zinn und Antimon noch im zwanzigsten Jahrhundert erfahren haben.

5. Verfolgen wir nunmehr, welche Fehlerquellen wir bei der gravimetrischen Analyse zu erwarten haben, dann sehe ich in der Hauptsache die folgenden:

a) Absorption fremder Bestandteile im Niederschlag,

b) Löslichkeit des Niederschlages in der Lösung und im Waschwasser,

c) Spritzen der Flüssigkeit beim Kochen und beim Eindampfen,

d) Ungenügendes Trocknen oder Glühen,

e) Fehler durch Unvollkommenheit der Waage,

f) Fehler der Gewichte.

ad a), c) Von diesen sechs genannten Fehlerquellen braucht denjenigen sub a und c hier wenig Beachtung geschenkt zu werden, weil ihre relative Größe wenig oder gar nicht von der Menge Ausgangsmaterial, also von der Frage Makro oder Mikro abhängig ist. Höchstens könnte man sagen, daß der Zeitgewinn bei der Mikro-Ausführung es uns erleichtert, durch wiederholtes Fällen und durch vorsichtigeres Eindampfen diese beiden Fehlerquellen innerhalb angemessener Grenzen zu halten. Ich will diesem Umstande jedoch weiter keinen Einfluß auf unser Problem zuerkennen.

Ganz anders steht es aber mit den übrigen vier Fehlerquellen:

ad b) Der Fehler durch Löslichkeit des Niederschlages würde für unser Problem von keiner Bedeutung sein, wenn es möglich, wenigstens relativ leicht möglich wäre, das Volumen der Flüssigkeit in einem konstanten Verhältnis zu der Menge Stoff zu halten. Die Erfahrung lehrt nun aber, daß dies in der Praxis nicht der Fall ist; das Verhältnis Volumen : Stoffmenge steigt nämlich bei der Mikro-Ausführung. Wenn man 100 mg in 100 ccm fällt, dann fällt man 1 mg, wenigstens nach meiner Erfahrung, nicht in 1 ccm, sondern in einem bedeutend größeren Volumen und dasselbe gilt

für die Menge Waschwasser. Übrigens bestehen hier Komplikationen physikalischer Natur, und zwar die Wirkung, welche die Kapilarkräfte bei sehr kleinen Flüssigkeitsmengen herbeiführen. Nimmt man an, daß 5 ccm Waschwasser doch wohl das Minimum ist, bis auf welches man heruntergehen kann, ohne auf Schwierigkeiten zu stoßen, die, das wiederhole ich, sehr wohl zu beheben sind, aber die doch einer allgemeinen Einführung mikro-analytischer Methoden im Wege stehen würden, und nimmt man weiter an, daß Stoffe mit einem Löslichkeitsprodukt gleich 10^{-9}, wie z. B. Kalziumoxalat, noch als Niederschlagsform brauchbar sein müssen, so kommt man zu der folgenden Berechnung: Das Löslichkeitsprodukt lehrt, daß die Löslichkeit eines derartigen Salzes rund 6 mg per Liter beträgt, also 6 γ je ccm. In 5 ccm Waschwasser können uns also 30 γ verloren gehen. Wir verlangten eine Wahrheits-Genauigkeit von ½%. Das bedeutet, daß die Ausgangsmenge nicht unter $200 \times 30\,\gamma = 6$ mg hinuntergehen darf. Wenn wir bedenken, daß bei Gebrauch heißen Wassers die zulässige Minimalgrenze natürlich noch wesentlich höher zu liegen kommt, so schreiben wir in unserer Tabelle 6—10 mg ein.

ad d) Ungenügendes Trocknen oder Glühen ist eine Fehlerquelle, die immer weniger störend wird, je mehr man zu kleineren Mengen übergeht. Hier bietet die Mikro-Ausführung nur Vorteile. Die untere zulässige Grenze ist also Null.

ad e) Ich komme zu dem ernstesten Nachteil der Mikrogravimetrie, den Schwierigkeiten, die sich beim Wägen ergeben, und ich will schon gleich sagen, daß diese nach meiner Meinung in der Regel unterschätzt werden.

Diese sind sowohl subjektiver als, leider, auch objektiver Art. Subjektiv ist der Umstand, daß man doch wohl ein durchgesottener Mikroenthusiast sein muß, um das Wägen in 0,001 mg mit den Waagen vom Kuhlmann-Typus zu den Annehmlichkeiten des Lebens zu rechnen. Ich hege die größte Bewunderung für das konstruktive Genie, das das Wägen mit diesem Empfindlichkeitsgrade und sogar weiter herab ermöglicht hat und schätze voll und ganz, daß dies in Notfällen möglich ist. Aber dies darf uns doch nicht davon zurückhalten, zuzugeben, daß solche Art Wägungen und das Instandhalten derartiger Waagen nicht allein zeitraubend und schwer zu erlernen sind, sondern außerdem eine Nervenspannung

bewirken, die an sich schon die Abneigung breiter Kreise gegen die Mikroanalyse hinlänglich erklärt, wenn denn auch nicht rechtfertigt. Kurz, nach meiner Ansicht ist der Gebrauch der echten Mikrowaagen mit einer Empfindlichkeit gleich 1—2 γ einstweilen noch derart beschwerlich und unangenehm, daß diese Apparate nur Anwendung finden werden, wo ihr Gebrauch unvermeidlich ist.

Dagegen werden gegenwärtig von verschiedenen Firmen Waagen in den Handel gebracht, sowohl freischwingende als auch Bremswaagen, mit einer Empfindlichkeit gleich 10 γ, die bis zu dieser Grenze vollständig zuverlässig sind und deren Handhabung kaum größere Schwierigkeiten mit sich bringt wie die einer gewöhnlichen Analysenwaage. Will man die technische Analyse wirklich für die Mikroausführung gewinnen, dann glaube ich, daß man vorläufig nicht weiter heruntergehen muß als 10 γ. Bei einer verlangten Reproduzierbarkeit von 0,1% relativ will das sagen, daß man mit der Ausgangsmenge nicht unter 10 mg hinuntergehen darf.

Die Wägung bringt indessen auch noch objektive Schwierigkeiten mit sich. Selbst wenn ich einmal annehmen würde, daß die Waage selber ideal gebaut wäre und also keinen Temperatureinfluß auf die Nullpunktlage und keine Fehler in den Einkerbungen des Reiterlineals aufweisen würde, dann bleibt doch noch immer der ernste Fehler des variablen aufwärtsgerichteten Druckes übrig, und gerade dieser Faktor und diese Quelle ernster Fehler wird so oft übersehen. Man stellt die Sache oft so dar, als ob die Auftriebkräfte überhaupt nicht berücksichtigt zu werden brauchten, weil es sich ja nur um Differenzwägungen handelt. Hierbei vergißt man dann aber, daß dies nur richtig ist, wenn entweder die resultierende Auftriebkraft wirklich gleich Null ist, wie bei der idealen Tarawägung, was in der Praxis jedoch im allgemeinen gewiß nicht der Fall ist, oder wenn die resultierende Auftriebkraft vor und nach der Analyse dieselbe ist, d. h. wenn sich das spezifische Gewicht der Luft während der Dauer der Analyse nicht geändert hat.

Auf Seite 2 der 4. Auflage von Pregl's „Quantitative organische Mikroanalyse" sagt noch Hubert Roth: „Wir scheinen in der Lage zu sein, mit diesem Instrument ein Gewicht von 20 g mit einer Genauigkeit von ca. 0,001 mg mühelos festzustellen. Diese

Genauigkeit wird allerdings durch eine Reihe von unvermeidlichen Einflüssen bei der absoluten Gewichtsbestimmung von Körpern mit 20 g kaum erreicht werden.“

Es macht also den Eindruck, als ob ROTH meint, bei einer Differenzwägung sei dies tatsächlich mühelos möglich. Ich stehe hier vor einem Rätsel. Ich kenne nämlich in der Tat Chemiker, die behaupten, ihre Wägungen mit der KUHLMANN-Waage seien allerdings nicht wirklich auf 1 γ genau, aber es werde wohl nicht viel daran fehlen. Anderseits ist mir diese Feinstwägung nie gelungen, sogar nicht einmal im entferntesten, und ich ersehe auch aus der zuverlässigen Literatur, z. B. bei SCHWARZ-BERGKAMPF [1], welche sehr besonderen Vorsorgemaßnahmen getroffen werden müssen, um die Wägungen auf einige γ reproduzierbar zu machen. Der Hinweis auf sehr besondere Vorsorgen läßt das Wort „mühelos“ doch wohl in einem sonderbaren Lichte erscheinen.

Ich möchte Ihnen dann eine einfache Überschlagsrechnung vorführen. Selbst wenn wir das alles nicht so buchstäblich nehmen, wie es da steht, und wir begnügen uns damit, die kleine Gewichtsveränderung eines Objektes von 10 g (statt 20 g) mit einer Reproduzierbarkeit, nicht von 1 γ, sondern von 2 γ zu bestimmen, und nehmen weiter an, die Reduktion auf den leeren Raum sei durch die Anwendung eines geeigneten Bleischrotfläschchens auf die Hälfte zurückgebracht, so ergibt sich noch immer folgendes:

Wenn wir das spezifische Gewicht des Objektes auf den mittleren Wert 2½ stellen, so hat das Objekt ein Volumen von 4 ccm; die Auftriebkraft wäre ohne Tara also rund 5 mg, mit Tara, wie gesagt, also rund 2½ mg. Wenn wir nun eine Reproduzierbarkeit von 2 γ verlangen, dann ist es ohne weiteres klar, daß sich auch diese Auftriebkraft nicht mehr als 2 γ ändern darf, d. h. das spezifische Gewicht der Luft darf sich relativ nicht mehr als 1 : 1250 ändern. Also der Barometerstand darf bei beiden Wägungen nicht mehr als 0,6 mm verschieden sein. Die Temperatur muß auf 0,2° konstant geblieben sein. Ja, sogar eine Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft vermöchte schon einen unzulässigen Fehler zu verursachen. Ich weiß nicht, ob man in Wien gewohnt ist, diese letztgenannte Störung in ausreichendem Grade zu berücksichtigen,

[1]) Ztschr. anal. Chem. **69**, 321 (1926).

weiß aber wohl, daß dies jedenfalls in sehr vielen Laboratorien nicht geschieht. Bei jeder Wägung auf der KUHLMANN-Waage, welche den Anspruch erhebt, sogar bis auf einige Zehner γ genau zu sein, und bei der nicht eine Tara gebraucht wird, deren spezifisches Gewicht genau gleich demjenigen des zu wägenden Objektes ist, muß unbedingt und immer eine Korrektion für Temperatur und Barometerstand berechnet werden. Am einfachsten geschieht dies dadurch, daß jede Wägung direkt auf normale Temperatur und normalen Luftdruck reduziert wird, z. B. auf 20° C und 760 mm Hg. Man kann zu diesem Zwecke oberhalb der Waage Tabellen aufhängen, welche gestatten, die Korrektion per ccm Volumunterschied zwischen Objekt und Tara oder Gewichten sofort in γ abzulesen.

Begnügt man sich, wie dies oben für „normale" Arbeiten vorläufig empfohlen wird, mit bis auf 10 γ genauen Wägungen, dann ist sogar unter diesen Umständen eine Korrektion (aus demselben Grunde) noch nötig. Man bedenke doch, daß bei dem soeben behandelten Beispiel (einem Objekt von 10 g mit „halber Tara") der Fehler bei einer Veränderung von 2° C in der Temperatur oder von 6 mm im Barometerstande — was doch sehr wohl vorkommen kann und wird — bereits 20 γ beträgt. Sollten beide Veränderungen zugleich in entgegengesetzter Richtung auftreten, dann ist der Fehler mithin schon 40 γ.

Da jedoch dann bei sorgfältigem und schnellem Arbeiten die Korrektion nur einige Male größer ist als die Empfindlichkeit der Wägung (10 γ), kann man sich nun auf eine viel einfachere Weise retten, und zwar mit einem Apparat, der die Korrektion per ccm Volumenunterschied gleich angibt und in nebenstehender Figur abgebildet ist.

Der Apparat besteht aus einer Barometerröhre, in deren Torricellischen Raum bei A einige ccm einer bestimmten Mischung von Benzol und Toluol gebracht worden sind. Bedenkt man, daß die Auftriebkraft nur von dem spezifischen Gewicht der Luft bedingt wird, für das man, wenn man von Änderungen der Feuchtigkeit absieht, annähernd setzen kann:

$$d_{p,T} = d_{760 \cdot 20} \cdot \frac{p}{760} \cdot \frac{293}{T}$$

so ist leicht einzusehen, daß man mittels dieses Apparates direkt

Änderungen des spezifischen Gewichtes ablesen kann, wenn man nur dafür sorgt, daß die Niveauänderung bei 1%, also 7,6 mm Erniedrigung des Barometerstandes dieselbe ist wie bei 1%: also 2,93° C, Steigerung der absoluten Temperatur. Man muß sich also bei A eine Flüssigkeit wählen mit einem solchen Temperaturkoeffizienten der Dampfspannung, daß eine Steigerung der Temperatur von 20° C auf 22,93° C ein Steigen der Dampfspannung von 7,6 mm hervorruft. Eine solche Flüssigkeit kann man sich aus rund 45 Volumprozenten Benzol und 55 Volumprozenten Toluol herstellen. Man kann dann bei B eine durch Berechnung erhältliche Skala anbringen, die ohne weiteres sofort angibt, um wieviel mal 0,01 mg das gefundene Gewicht per ccm Volumunterschied zwischen Objekt und Tara zwecks einer Reduktion auf 760 mm Barometerstand und eine Normaltemperatur von 20° C erhöht oder erniedrigt werden muß.

Abb. 1.

Für echte Mikrowägungen auf 1 γ wäre dieser Apparat kaum empfindlich genug herzustellen, und dann nur noch für sehr bescheidene Abweichungen der Temperatur und des Luftdruckes. Für Wägungen mittels der 10 γ-Waage leistet er mir aber sehr gute Dienste, sogar so, daß die Komplizierung durch variable Auftriebkräfte dadurch praktisch beseitigt wird. Auch aus diesem Grunde glaube ich, daß wir bei unserer Propaganda für eine allgemeine Einführung der mikroanalytischen Methode, auch in die Technik, vorläufig nicht weiter gehen müssen als zu Wägungen in 10 γ genau. In Tabelle I schreibe ich unter e also 10 mg als untere Grenze ein, weil dies ja eine Reproduzierbarkeit von 1 : 1000 entspricht.

ad f) Schließlich bleiben bei der Mikrogravimetrie als letzte Fehlerquelle noch die Fehler der Gewichte zu besprechen. Natürlich kann man diese in manchen Fällen ganz vermeiden und tut denn auch oft dadurch, daß man die Gewichtsunterschiede so weit unter 10 mg hält, daß die Differenz nur mittels des 5 mg-Reiters gemessen wird. Dann verfällt man jedoch in die Fehler, welche durch mögliches Schiefhängen des Reiters oder durch Ungleich-

mäßigkeit der Abstände zwischen den Kerben des Reiterlineals verursacht werden, und die nach Messungen von SCHWARZ-BERGKAMPF [2] bei Benutzung eines 5 mg-Reiters von derselben Größenordnung sind wie diejenigen bei Verwendung guter Milligrammgewichte, aber viel weniger einfach durch Eichung kontrolliert werden können. Persönlich habe ich den Eindruck, daß das Wägen mit Gewichten bis auf 1 mg hinab und dann weiter mit einem Reiter von ½ mg, wie dies denn auch mehr und mehr gebräuchlich zu werden scheint, in allen Hinsichten empfehlenswert ist. Aber dann entkommt man in den meisten Fällen — es sei denn, daß man ausgesprochen ultra-mikro arbeitet — auch nicht dem Anbringen von Korrektionen wegen Fehler in den Gewichten. Und auch diese Fehler werden wieder nicht selten unterschätzt! Zunächst ist doch eigentlich für das Eichen von, sagen wir einem Satz von 1—50 mg Platingewichte auf wirklich 1 γ genau, eine gewöhnliche KUHLMANN-Waage schon nicht mehr empfindlich genug, und müßte man dazu eine Ultra-Mikrowaage auf 0,1 oder ¼ γ benutzen, die doch gewiß nur in sehr wenigen Instituten verfügbar ist; aber außerdem lehrt die Erfahrung, daß sogar diese kleinen Platingewichte, wenn man sie regelmäßig gebraucht, keineswegs ganz konstant von Gewicht sind, sondern Veränderungen (meistens eine Gewichtszunahme) aufweisen, die viele γ betragen können. Will man mithin in γ wägen, was natürlich mit den erforderlichen Vorsorgen wohl möglich ist, dann muß man seine Milligrammgewichte auch in nicht zu langen Zwischenräumen regelmäßig wieder eichen und sie überdies dann noch in sehr sorgfältiger Weise behandeln und aufbewahren, z. B. in einem Kalkexsikkator.

Dies alles ist für mich ein weiterer Grund, daß ich das Wägen in γ doch vorläufig noch auf die speziellen, gut ausgestatteten Institute, welche die Eichungsprobleme selbst befriedigend lösen können, beschränkt sehen möchte. Für Wägungen bis auf 10 γ fallen die Schwierigkeiten großenteils weg, wenn denn auch nicht ganz. Gewichtssätze, von welchen wenigstens die Gewichte von 1—50 mg wirklich auf ungefähr 10 γ genau sind, sind im Handel erhältlich, wenn auch nur zu recht hohen Preisen und mit der Ein-

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

schränkung, daß nicht alles, was als gut angeboten wird, auch wirklich gut ist. Jedenfalls sind diese Sätze aber noch das Beste, was ich kenne. Die Eichung dieser Gewichte untereinander läßt sich auf einer gewöhnlichen KUHLMANN-Waage ausführen und braucht bei normalem und verständigem Gebrauch vermutlich nicht mehr als einmal im Jahre stattzufinden. Dies scheint mir noch annehmbar für den Durchschnittsanalytiker; alles, was weiter geht, nicht. Verlangen wir, daß der Analytiker nicht bei jeder Wägung seine Korrektionstabelle zu Rate zu ziehen brauche, und daß er die in mehreren Exemplaren vorhandenen Gewichte, z. B. von 1 oder 2 oder 10 mg durcheinander brauchen darf, ohne immer zu notieren, welches bestimmte Stück er gewählt hat, so führt die Forderung der Wahrheitsgenauigkeit 1 : 200 uns bei der möglichen Anhäufung von Gewichtsfehlern auf z. B. 20—30 γ auf eine untere Grenze der Ausgangsmenge von 4—6 mg, die Forderung der Reproduzierbarkeit 1 : 1000 bei Verwechslung von Gewichtsstücken auf eine Grenze von 10 mg. Wenn wir also in unsere Tabelle sub f 4—10 mg eintragen, so ist diese fertig.

Tabelle I.

Analysenfehler	Untere Grenze der Ausgangsmenge
a) Absorption fremder Bestandteile	—
b) Löslichkeit des Niederschlages	6—10 mg
c) Spritzen beim Kochen	—
d) Ungenügendes Trocknen und Glühen	0 „
e) Unvollkommenheit der Waage	10 „
f) Fehler der Gewichte	4—10 „

6. Ehe ich aus dem Bisherigen weitere Schlüsse ziehe, möchte ich erst dasselbe Problem bei der Mikrovolumetrie beleuchten.

Bei dieser sehe ich in Hauptsache die folgenden Faktoren, welche einen ungünstigen Einfluß auf die Genauigkeit des Resultates ausüben können.

a) die systematischen Titrationsfehler,
b) die endliche Größe der Tropfen und

c) das Anhängen der Flüssigkeit an der Wand der Bürette; und ich möchte auch bei diesen Faktoren verfolgen, ob und inwieweit sie bei Heruntergehen mit der Ausgangsmenge zu mehr oder weniger ernsten Unzuträglichkeiten führen.

ad a) Solange eine einfach zu handhabende Theorie der systematischen Titrationsfehler nur noch für die azidimetrischen und alkalimetrischen Titrationen gegeben worden ist, und zwar insbesondere von BJERRUM, will ich mich hier auf diese Art Titrationen beschränken. Mit Hilfe der von diesem gegebenen Gleichungen kann man sich von Fall zu Fall davon überzeugen, ob unzulässige systematische Fehler zu erwarten sind. Eine allgemeine Regel über die Minimalmenge, die in einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen anwesend sein muß, folgt daraus, soweit mir bekannt, nicht. Ich möchte nur zeigen, daß diesbezügliche Anforderungen gar nicht ausgeschlossen sind und wähle dazu das Beispiel der Titration des Natriumkarbonats mittels Salzsäure und Methylorange als Indikator. Der Ausdruck für den relativen Titrationsfehler ist dann:

$$\frac{\triangle}{a} = \frac{v}{a}\,H^{\cdot} - {}^1/_2\,\frac{K_1}{H^{\cdot}}$$

a = Ausgangsmenge in mg aeq.
v = Volum der Flüssigkeit in ccm.
$K_1 = 3 \times 10^{-7}$ = erste Diss. Konst. der Kohlensäure
$H^{\cdot}$ = Titrationsexponent, also hier = 10^{-4}
$\triangle$ = Titrationsfehler in mg aeq.

Wir verlangten eine Wahrheits-Genauigkeit wenigstens gleich 1 : 200, also

$$\frac{\triangle}{a} < 5 \,.\, 10^{-3} \text{ oder: } \frac{v}{a} \,.\, 10^{-4} - \frac{1}{2} \,.\, \frac{3 \,.\, 10^{-7}}{10^{-4}} < 5.10^{-3}$$

$$\frac{v}{a} \,.\, 10^{-4} < 5.10^{-3} + 1{,}5 \,.\, 10^{-3};\ \frac{v}{a} \,.\, 10^{-4} < 6{,}5 \,.\, 10^{-3} \text{ d. h. } \frac{v}{a} < 65.$$

Ich möchte beiläufig bemerken, daß allein schon aus diesem Grunde das Arbeiten mit N/100 Lösungen hier unzulässig ist; denn dann ist v/a jedenfalls > 100. Das Verhältnis würde nämlich = 100 sein, wenn das ursprüngliche Volumen = 0 wäre.

Arbeiten wir mit N/10 Lösungen und spalten wir v in zwei Fraktionen, v_1 = das ursprüngliche Volumen und v_2 = das Vo-

lumen, das während der Titrierung und durch dieselbe hinzukommt, dann ist also $v_2/a = 10$ und wird unsere Forderung: $\frac{v_1}{a} < 55$

Wenn wir dann bedenken, daß man für normale Analysen, und wenn wir den Farbenumschlag noch gut sehen wollen, das Anfangsvolumen doch wohl ungern unter 10 ccm herunterbringen werden, dann muß also offenbar $\frac{10}{a} < 55$, also $a > \frac{1}{5.5}$ mg aeq. oder $a > 9{,}6$ mg sein.

Nun muß ich allerdings gestehen, daß das von mir gewählte Beispiel von Natriumkarbonat und Salzsäure eines der schlimmsten ist, die ich je durchgerechnet habe; aber anderseits werden Sie zugeben müssen, daß gerade diese Titrierung sehr oft vorkommt. Ich möchte also in meine Tabelle II unter a in die Rubrik Mindestmenge ein Ausrufzeichen setzen, das zum Aufpassen und jedesmaligen Durchrechnen anregen soll, und in Klammern: (10).

ad b) Im Gegensatz zu dem vorigen Moment verursacht die endliche Tropfengröße einen charakteristischen akzidentellen Analysefehler. Ich weiß sehr wohl, daß es Mikrobüretten mit angefügtem Titrationsgefäß gibt, in welches die Zuführung der Flüssigkeit nahezu ununterbrochen erfolgen kann, aber man wird zugeben müssen, daß diese Apparate keineswegs von der ganzen analytischen Welt mit Begeisterung akzeptiert werden. Ziemlich allgemein wird die Mikrobürette von 5 ccm Inhalt gebraucht, mit einer Einteilung in $^1/_{100}$ ccm. Die Büretten dieses Typus, die ich wohl einmal benutze, haben schon eine sehr feine Spitze, welche, nebenbei bemerkt, eigentlich viel zu oft verstopft ist; aber doch haben die daraus fallenden Tropfen immer noch ein Volumen von etwa 0,022 ccm, was keineswegs im Vergleiche zur Tropfengröße (ca. 0,040 ccm) einer gewöhnlichen Makrobürette von 50 ccm Inhalt eine entsprechende Verkleinerung (im Verhältnis von 1 : 10) bedeutet. Nimmt man nun an, daß bei sehr sorgfältigem Arbeiten noch eine Reproduzierbarkeit auf einen halben Tropfen, also auf 0,011 ccm möglich wäre, dann leuchtet ohne weiteres ein, daß eigentlich eine solche Mikrobürette von 5 ccm schon sowieso nicht imstande ist, die verlangte Genauigkeit von 1 : 1000 zu ermöglichen. Das Verhältnis: ½ Tropfen : Inhalt der ganzen Bürette ist hier nur 1 : 450. Eine Reproduzierbarkeit 1 : 1000 wäre nur zu

erreichen bei einem Flüssigkeitsverbrauch von wenigstens 11 ccm; die gewöhnliche Mikrobürette ist also schon an sich zu klein! Man müßte eigentlich für genaue Analysen nicht unter einen Büretteninhalt von rund 20 ccm herabgehen.

Ein Mindestverbrauch von 11 ccm bedeutet sogar bei der Anwendung von N/100 Flüssigkeiten — was, wie oben dargelegt, gewiß nicht immer zulässig und überdies oft unbequem ist — noch immer eine Mindest-Ausgangsmenge von 0,11 mg aeq., d. h. je nach dem Äquivalenzgewichte rund 5—10 mg. Tragen wir diesen Wert in die Tabelle ein, dann ist hier wieder ein Ausrufzeichen angebracht; der Fehler könnte ja wohl auch einmal weit schlimmer sein.

Ich weise darauf hin, daß dieser störende Fehler bei der konduktometrischen und der potentiometrischen Titration zum größten Teile wegfällt, weil man ja dann den eigentlichen „Endpunkt" durch Interpolation bestimmt. Gerade deswegen halte ich diese Methoden für die Mikrovolumetrie besonders angebracht.

ad c) Und dann schließlich das Anhangen der Flüssigkeit an der Wand der Bürette und der dadurch bewirkte „Nachlauf". Diese Störung, die schon bei gewöhnlichen Makrobüretten für genaues Arbeiten hinderlich sein kann, wird bei Mikrobüretten höchst ernst und nach meiner Erfahrung ernster als viele meinen. Ich habe diesbezüglich schon wieder Ziffern über die gewöhnliche Mikrobürette, wie wir diese gebrauchen (5 ccm Inhalt, Teilung in 0,01 ccm, Länge [0—5] 68 cm). Ich habe solche Büretten mit alkoholischer Kalilauge und destilliertem Wasser peinlichst gereinigt, sie zu wiederholten Malen durchgemessen und folgendes gefunden.

Durch Wägung der Bürette, einmal von unten herauf gefüllt bis zur 5,00 Marke und ein anderes Mal sofort nach Auslauf bis 5,00, konnte ich feststellen, daß insgesamt 0,066 ccm Wasser an der Wand hängen bleibt. Umgerechnet ergibt dies eine Schichtdicke von rund 10 μ, einen Wert, den ich auch bei anderen Büretten, z. B. den gewöhnlichen Makrobüretten, wiedergefunden habe. Notiert man sich dann, nach einem Auslauf mit voll geöffnetem Hahn bis 5,00 ccm, die Ablesung als Funktion der Zeit nach dem Schließen des Hahnes, so bekommt man ein Bild des „Nachlaufes" wie nebenstehendes Diagramm. Bei gründlicher Reinigung ist die ge-

fundene Kurve innerhalb der Meßgenauigkeit gut reproduzierbar und wird praktisch dieselbe Kurve für sehr verschiedene N/10 wässerige Lösungen, KOH, HCl, Jod und reines Wasser gefunden. Es läuft also in 10 Minuten rund 0,04 ccm — d. h. rund zwei Drittel der Gesamtmenge — nach. Schon an sich ist dies schlimm genug, wenn man doch, wie oben gesagt, in $^1/_{100}$ ccm zu arbeiten beabsichtigt; aber weit schlimmer wird es, wenn man sieht, wie lange es dauert, und ganz besonders, wenn man weiß, daß schon Spuren Fett oder andere Verunreinigungen den Habitus der Kurve gründlich ändern. So fand ich z. B. einmal mit gewöhnlichem Leitungswasser, das wirklich gar nicht besonders schmutzig war, die obere

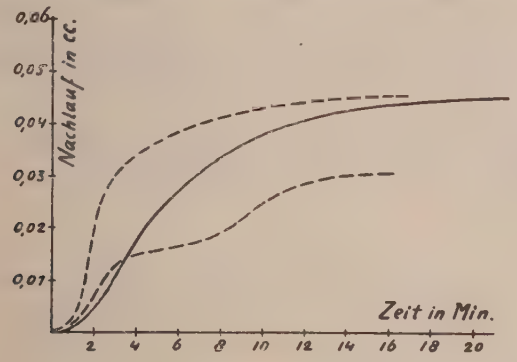


Abb. 2.

gestrichelte Kurve, ein anderes Mal, als ich die Bürette absichtlich innen leicht eingefettet hatte, die untere Kurve: Diese Kurven zeigen wohl sehr deutlich, wie strikt notwendig es ist, bei dieser Art Büretten die äußerste Sauberkeit zu beachten; aber damit ist die Sache leider noch nicht erledigt. Am besten scheint es mir, eine maximale Auslaufgeschwindigkeit von drei Minuten per Kubikzentimeter vorzuschreiben oder nach jedem Kubikzentimeter herausgeflossene Flüssigkeit und überdies am Ende der Titrierung drei Minuten zu warten, ehe man abliest und dieses Verfahren auch beim Eichen der Bürette anzuwenden. Jedenfalls ist es unumgänglich, daß bei der Eichung und beim Gebrauche dasselbe

„System" befolgt wird. Solche Büretten, in 0,01 ccm eingeteilt, ohne eine beigegebene „Gebrauchsanweisung" in den Handel zu bringen, scheint mir ziemlich sinnlos. Ich gebe vollkommen zu, daß mein Vorschlag einen enormen Zeitverlust bedeutet, aber ich sehe keine andere Lösung. Sofortige Ablesung, gleich nach dem Schließen des Hahnes, ist nämlich als Prinzip entschieden verkehrt, weil man nun einmal die meisten Titrationen nicht als ein ununterbrochenes Ganzes ausführen kann.

Auch dann sind jedoch Fehler von 0,01 ccm sehr wohl möglich, was beweist, daß auch aus diesem Grunde die 5 ccm-Bürette eigentlich die verlangte Genauigkeit von 1 : 1000 nicht ermöglicht, und außerdem, daß sogar beim Gebrauch von N/100 Lösungen die Ungewißheit immer noch 10^{-4} mg aeq. beträgt, d. h. daß ebenso wie im vorigen Falle als minimale Ausgangsmenge wieder 4—10 mg anzusetzen ist.

Damit ist denn auch unsere Tabelle für die mikrovolumetrische Analyse fertig. Sie sieht folgendermaßen aus:

Tabelle II.

Analysenfehler	Untere Grenze der Ausgangsmenge
a) Systematische Titrationsfehler	! (10) mg
b) Tropfengröße	! (5—10) „
c) Anhangen an der Wand	! (4—10) „

Die Ausrufzeichen sollen darauf hindeuten, sub a, daß die untere Grenze von Fall zu Fall verschieden ist, und auch wohl einmal viel höher liegen kann; sub b und c, daß die am meisten gebrauchte Apparatur eigentlich durchaus nicht für Präzisionsarbeiten brauchbar ist und außerdem, daß auch hier unter Umständen viel größere Fehler zu befürchten sind.

7. Über die Mikrogasanalyse möchte ich zeitersparungshalber hier nicht sprechen. Ich will nur darauf hinweisen, daß dabei schon Meßbüretten von derartig kleinem Lumen benutzt worden sind, daß der Fehler infolge des Anhangens der Sperrflüssigkeit an der Wand enorm groß und jede Prätension auf Genauig-

keit fiktiv wird, wenn man nicht wie LEIGHTON [3] dies tat, Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt.

Wir können nunmehr die hier besprochenen Resultate für die gravimetrische und die volumetrische Mikroanalyse zusammen übersehen.

Ich möchte hierbei mit einer Wiederholung beginnen. Alle von mir angeführten Fehler sind nicht unüberbrückbar. Sie werden von erfahrenen Mikrochemikern täglich überwunden, wenn und insoweit diese sich wenigstens Rechenschaft von ihnen geben. Indessen bestehen vorläufig noch erhebliche Hindernisse auf dem Wege, der nach allgemeiner Einführung der Mikroanalyse in die breiten Kreise der Technik und des Unterrichtes führt. Will man diese für sich gewinnen, dann ist die aus unseren beiden Tabellen zu ziehende Folgerung beredt genug, nämlich, daß man vorläufig keine Propaganda für kleinere Ausgangsmengen machen muß als rund 10 mg. In großen Zügen gilt dies in gleicher Weise für die Gravimetrie und die Volumetrie. Bei der ersteren ist aber die Grenze deutlicher; unangenehme Überraschungen sind da weniger zu befürchten als bei der Mikrovolumetrie.

Ich will einige Zeilen aus einem Vortrag zitieren, den der Großmeister der quantitativen Mikrochemie, EMICH [4] 1909, also vor reichlich 26 Jahren, vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat. Nachdem er über die unleugbaren Vorzüge des „Milligramm-Verfahrens" gegenüber der Makroausführung, dem „Dezigramm-Verfahren" gesprochen, fährt er folgendermaßen fort:

„Es wäre noch ein Mittelweg, das „Zentigramm-Verfahren", möglich. Waagen, welche ein bis zwei Hundertstel Milligramm sicher angeben, werden heute mehrfach gebaut ... und sind für eine Belastung von 20 g auch nicht kostspielig. Man würde so bei etwa gleicher Genauigkeit gegenüber dem gewöhnlichen Analysenverfahren noch immer sehr an Material und Zeit gewinnen ..."

Ist es nicht, als ob EMICH ein Vorgefühl davon hatte, daß die Mikrochemiker sich auch wohl einmal einer Übertreibung schuldig machen würden? Ich glaube, daß seine Worte gegenüber dieser Gefahr noch unvermindert unsere Aufmerksamkeit verdienen. Und

[3]) J. Ind. Eng. Chem. An. Ed. **3**, 266 (1931); **5**, 272 (1933).
[4]) B. **43**, 29 (1910).

dann will ich auch nun sogar den Schein von Pessimismus von mir abwerfen: Die Zeit ist nun für jenes „Zentigramm-Verfahren" reif! Wenn ich die Einwürfe gegen die Mikro-Ausführung etwas breit ausgemessen habe, dann geschah dies darum, um nachzuweisen, daß die Nachteile bei Ausgangsmengen unter 10 mg ernst werden, aber ebenso sehr, um zu beweisen, daß diese Übelstände als Regel bei Mengen von z. B. 10—20 mg nicht vorhanden sind, wenigstens nicht bei der gravimetrischen Analyse. Ich sehe denn auch keinen einzigen zwingenden Grund, der der allgemeinen Einführung der Mikrogravimetrie noch im Wege stände. Ich will nicht behaupten, daß bei dieser Umschaltung keine Schwierigkeiten werden überwunden werden müssen; im Gegenteil, ich realisiere mir diese vollkommen, wenn ich sie hier auch nicht alle aufzählen werde. Aber das darf uns nicht davon abhalten, inzwischen einem systematischen, nötigenfalls organisierten Studium des Zentigramm-Verfahrens unsere volle Aufmerksamkeit zu schenken. Ich habe bis jetzt für diesen „Stil" absichtlich nicht das Adjektiv „semi-mikro" gebraucht, weil dies immer mehr oder wenig hybrid und minderwertig klingt und eigentlich auch irreführend ist, weil es den Eindruck erweckt, als sollte schon im voraus dem Mikrostil eine obere Grenze gestellt worden sein. Aber wenn ich dieses Wort: semi-mikro, denn nun doch einmal gebrauche, dann könnte ich das, was ich über die quantitative Mikroanalyse gesagt habe, in die Worte zusammenfassen: Gegenwärtig liegt meines Erachtens ihr Wachstumspunkt in der Semi-mikro-Gravimetrie, und diesen Keim mit größter Sorgfalt zu pflegen, muß unser nächstes Ziel sein."

8. Auch bei der qualitativen Analyse, über die ich bisher noch geschwiegen habe, ist die Sachlage ungefähr dieselbe. Nur sind dort die Nachteile noch weniger erheblich und die Vorteile augenfälliger.

Auch hier sieht man in der ganzen analytischen Welt ein unabwendbares Streben nach dem Übergang zum Mikro-Stil, nicht aus Notwendigkeit, weil man nicht genügend Stoff zur Verfügung hat, sondern freiwillig, weil man fühlt, daß derselbe besser, sicherer,

schneller und eleganter ist. Es ist so, wie BRISCOE [5] es so kernig in seinem besonders schönen Vortrag: „Microchemical Methods“ vor dem englischen „Institute of Chemistry“ gesagt hat: „Ich kann mich damit begnügen zu sagen, daß Chemiker, die sich einmal die einfache Technik der Mikro-Methoden zu eigen gemacht haben, sie konsequent gebrauchen und nicht daran denken würden, jemals wieder zu den Makromethoden zurückzukehren.“

Es sind bis jetzt in der qualitativen Mikroanalyse in der Hauptsache zwei Richtungen zu unterscheiden, die klassische Kristallfällungstechnik, insbesondere von BEHRENS vertreten, und die Tüpfelreaktionen, mit welcher der Name FEIGL unzertrennlich verbunden ist. Beide Richtungen haben gemeinsam, daß sie ein größeres Maß von Sicherheit gewährleisten als die meisten Makroreaktionen und sich daher also ausgezeichnet zu Identitätsreaktionen eignen, dem Kennzeichen der Mikroanalyse, worauf im besonderen von meinem Landsmann SCHOORL so nachdrücklich hingewiesen wurde.

Man hat mir mehrmals die Frage gestellt, welche der beiden Richtungen ich für die beste halte. Diese Frage deutet meines Erachtens auf eine recht verkehrte Geisteseinstellung. Der gute Analytiker bindet sich nicht von vornherein an e i n e Methode. Im Gegenteil, er ist typisch eklektisch; er beurteilt in jedem Einzelfalle, was jeweilig das Beste ist. Ich will nicht verhehlen, daß ich im allgemeinen die Methode der Tüpfelreaktionen, wenigstens für Unterrichtslaboratorien, sehr empfehlenswert finde; aber dies hindert mich nicht zu sagen, daß ich für eine Anzahl von Elementen, wie z. B. Aluminium, Kalzium, Thorium, Beryllium u. a. die Kristallfällung unbedingt vorziehe. Ich glaube, daß die analytische Welt diesbezüglich noch viel zu s e k t a r i s c h denkt und handelt. Es gibt BEHRENS-Enthusiasten, es gibt Tüpfel-Fanatiker, es gibt sogar Makro-Vorkämpfer. Wer weiß, vielleicht haben auch diese letzteren hier oder da recht! Ich stehe gegenüber dieser Wahl-Frage auf dem bekannten Standpunkt: „Prüfet alles und das Beste behaltet!“

Aber auch dies ist nicht so einfach wie es scheint. Es ist in den

[5]) BRISCOE and MATTHEWS: Micro-chemical Methods suitable for general analytical practica. London 1934: zitiert S. 4.

letzten Jahren eine so überwältigende Anzahl neuer Reagenzien in der Literatur beschrieben worden, und oft so unzureichend, daß nur noch sehr wenige den Weg in diesem Irrgarten zu finden wissen. Einen großen Teil des stillen Widerstandes hiergegen glaube ich diesem *„embarras du choix"* zuschreiben zu müssen. Man weiß nicht, was gegenwärtig schon alles vorhanden ist, oder wenn man dies auch weiß, dann ist man häufig im Unsicheren über den Wert, den es hat, über die Frage, ob das Reagenz spezifisch und empfindlich ist oder nicht, welche Elemente störend wirken usw. Ich halte es denn auch für einen wichtigen Schritt vorwärts, daß vermutlich innerhalb sehr kurzer Zeit eine internationale Kommission der „Union internationale de Chimie" formiert sein wird, die auf diesem Gebiete durch Zusammenfassung des Bestehenden erstmalig und dann weiterhin jährlich oder zweijährlich Aufklärung über alles Dargebotene geben soll, etwa in derselben Weise wie der Atomgewichts-Ausschuß durch einen kritischen Bericht. Erst dann wird ein wirklich intensiver und systematischer Gebrauch der zum Teile wertvollen Neuerscheinungen und Bereicherungen in der qualitativen Analyse möglich werden.

Außerdem ist es für einen effektiven Gebrauch der neuen Reagenzien unbedingt notwendig, daß man sich ein Trennungsschema wählt, welches der Wahl der Tüpfelreaktionen, die als Identitätsreaktionen gebraucht werden, angepaßt worden ist, sodaß störende Elemente sicher nicht vorhanden sind. Trennungsschema und Identitätsreaktionen müssen zusammengehören!

Ich habe in dieser Richtung einen Versuch unternommen, meine diesbezüglichen Auffassungen einem bestimmten Kreise von Interessenten zu unterbreiten und diese Gedanken in einer kurzen Anleitung[6] für Laboratoriumsgebrauch niedergelegt, die 1933 im Englischen, kurze Zeit danach im Spanischen erschien und die bereits 1935 eine Neuauflage erlebte. Obgleich ich auf Grund meiner fünfjährigen Erfahrung mit hunderten Studenten glaube, daß dieser Versuch in mancher Hinsicht gelungen ist und er namentlich das Tempo und das Selbstvertrauen bei den jungen Studenten erheblich gesteigert hat, will ich doch keineswegs behaupten, daß das

[6] Van Nieuwenburg and Duleer, A short manual of systematic qualitative Analysis by means of modern drop reactions; Amsterdam, 1935.

Problem hiermit gelöst ist. Im Gegenteil, es wäre wohl recht sonderbar, wenn es keine besseren Lösungen gäbe. Ich fordere denn auch von ganzem Herzen jeden Vertreter unserer zukunftreichen Wissenschaft zu ersprießlichem Wettbewerb auf! Nur auf dem Wege der zahllosen halbgelungenen Versuche werden wir uns der Wahrheit und dem Bestmöglichen nähern.

Für die qualitative Mikroanalyse gilt nämlich in noch viel stärkerem Maße als für die quantitative, daß sie die Jugend und also den Hochschulunterricht erobern müssen wird! Didaktisch ist sie ja der Makroanalyse doch wohl fraglos überlegen, lehrt sie doch weit besser als diese Handfertigkeit, peinlichste Sauberkeit, scharfe Beobachtung und — nicht am wenigsten — Stilgefühl; und dies alles bei einem bedeutenden Zeitgewinn und einer erhöhten Sicherheit. Wir erweisen sowohl der akademischen Jugend als der Chemie einen Dienst, wenn wir gemeinsam diesem schönen Ziele unsere besten Kräfte widmen.

9. Meine Damen und Herren, wenn ich nun auf alles, was ich heute abend hier erörterte, noch einmal zurückblicke, dann befürchte ich an erster Stelle, daß ich Ihnen wohl recht wenig positiv Neues dargeboten habe. Aber auch Augenblicke zwecks Besinnung sind wohl einmal erforderlich, und vor allem in den ersten Tagen eines jungen Vereins, wie des Ihrigen. Sie haben sich zusammengeschlossen, um der doch eigentlich noch so jungen Mikrochemie zu dienen und ihre Bedeutung zu erhöhen. Dann ist es gut, sich auch einmal klar Rechenschaft über ihre Kraft, aber auch über ihre Schwächen zu geben. Wer für eine g u t e S a c h e Propaganda macht, kann auch ehrlich gegenüber der Welt stehen. Und solch einer guten Sache dienen Sie!

Ich glaube, daß Sie Ihrem Ziele am besten dadurch nachstreben können, daß Sie das Inzidentelle, was der Mikrochemie in mancher Hinsicht noch anhaftet, beseitigen, indem Sie sie auf eine mehr systematische, breite Basis stellen. Will die Mikrochemie werden, was sie nach meiner festen Überzeugung sein kann und wird, nämlich d i e chemische Analyse der Zukunft, ebenso sehr für die Technik wie für die Wissenschaft, dann wird unbestreitbar, ebenso wie jetzt, rege, ungestüme Pionierarbeit auch fernerhin befruchtend auf ihre Entwicklung einwirken müssen; aber dann wird auch eine wohl überdachte Konsolidierung des ganzen Gebietes nicht unterbleiben

dürfen. Dann wird das „Zentigramm-Verfahren" mehr als jetzt zielbewußt und detailliert studiert werden müssen und gilt es, andere Hand- und Lehrbücher zu schreiben zum Gebrauche anderer Personen; dann wird der Handel in Laboratoriumsbedürfnissen umgestellt werden müssen und wird es sich als unerläßlich erweisen, auch fast die ganze technische Analyse einer gründlichen Revision zu unterwerfen. Denn wir werden jedenfalls nicht zur besten Lösung kommen, wenn wir stupide das jetzt Übliche im Mikromaßstabe kopieren. Das Neue wird von Grund auf neu aufgebaut werden müssen. Dazu ist viel Überlegung, viel Zusammenarbeit und vor allem viel Kritik erforderlich. Möge Ihr Verein deren tatkräftiger Pfleger sein!

Coloroscopic Investigations.

By

Th. A. Thomson.

Microchemical Bureau, Dunedin, New Zealand.

(Der Redaktion zugegangen am 7. September 1936.)

F. Emich [1] describes a "coloroscopic" method for the dedection of copper. This procedure so increases the limit of identification that 2 γ of copper may be detected by the well known and not especially sensitive reaction between cupric ions and excess ammonia. It was therefore decided to try Emich's method in conjunction with a few of the exceptionally beautiful reactions described by F. Feigl [2].

Apparatus and Reagents.

1. Capillaries of two grades ("a" approximately 0.6 m.m. internal diameter, "b" approximately 0.2 m.m. internal diameter) were drawn from alkali and acid washed glass tubing, and cut into 10 cm. lengths.

2. Reagents used were either Schering-Kahlbaum "zur Mikroanalyse"; B. D. H. Analar; or a few specially prepared in this Institute.

3. Micrometer for capillary measurements.

4. Microscope with $^2/_3$ inch and 1 inch objectives, condenser and 8 X eyepiece.

5. Capillary stand described by Emich [1].

6. Glass slides and centrifuge.

---

[1] F. Emich, „Microchemical Laboratory Manual" translated by Schneider. John Wiley & Sons Inc. New York 1932. 2nd Ed. p. p. 92—93.

[2] F. Feigl, „Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen", Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig 1935, 2. Auflage, p. p. 150—231.

General Procedure.

A grade "a" capillary was divided into two 5 cm. lengths, (one being used as a control in order to prevent misinterpretation of results due to possible impurities in each capillary).

Approximately 2 cm. of $^1/_{10000}$ aqueous solution of the test ion was allowed to enter, an appropriate quantity of the required reagents added, and the capillary sealed at one end in the flame of a microburner.

The mixture was centrifuged till a column, optically homogenous from the sealed end, was obtained. (We found 2,000 r.p.m. for 1 minute for grade "a" capillaries, and 2,000 r.p.m. for 2 minutes to be sufficient for grade "b". In each case the distance of the sealed end from the centrifuge axle was 6 cm.)

The capillary after centrifuging was removed, cut below the meniscus, and observed when perpendicular with respect to the microscope stage. Optical continuity was ensured by a drop of water making contact with the lower (sealed) end of the capillary and the slide on the stage.

The manipulative procedure was to examine a $^1/_{10000}$ test solution in a grade "a" capillary, and then to dilute this solution till a definite incontestable reaction was observed.

e.g.	$^1/_{10{\cdot}000}$	positive
	$^1/_{100{\cdot}000}$	positive
	$^1/_{1{,}000{\cdot}000}$	negative
	$^1/_{500{\cdot}000}$	vague
	$^1/_{200{\cdot}000}$	positive

The $^1/_{200{\cdot}000}$ solution was then treated in a grade "b" capillary, commencing with 2 cm. length of test solution, and reducing this eventually to approximately 1 cm. The volume of the test solution in the capillary being estimated, the amount of ion detected is then calculated. In some cases it was found that more than 1.5 cm. total fluid in grade "b" gave an indefinite colour even in the control. This was overcome by reducing the test capillary and the control to 1 cm. length.

It must be emphasised that controls were used for each manipulation, thus checking all reagents and capillaries. Also the

capillaries were examined by different observers to ensure the highest reproducibility.

Note: 1. If the reagents are coloured e.g. rubeanic acid, it is best to merely rinse the capillary with reagent to prevent the final colour from being masked.

2. The end of the capillary remote from the solution of higher specific gravity must be sealed, or effective mixing may not be achieved.

3. 5 m.m. free from liquid, should be left at each end of the capillary. This facilitates sealing, and reduces the possibility of decomposing the reagent by heat. Moreover complete mixing of reagent and test solution is ensured by the movement of the air bubble during centrifuging.

Copper with α-Benzoinoxime.

The procedure outlined above was followed.

Method 1. Capillary was rinsed with ammonia solution and 2 cm. of test solution allowed to enter. 0.5 cm. reagent was added. At dilution down to $^1/_{100000}$ a strong green colour was observed. At greater dilution (to $^1/_{500000}$) the colour was olive green.

Method 2. Same procedure but without ammonia.

In each case the Limit of Identification was 0.004 γ Copper at a dilution of $^1/_{500000}$

Feigl[2] gives for Tüpfelanalyse

Limit of Identification 0.05 γ to 0.1 γ copper.

Limit of Sensitivity $^1/_{500000}$.

Reagents. 5% alcoholic solution of α-benzoinoxime

Ammonia 0.94 s.g.

Copper sulphate solutions.

Chromium (as chromate) with Diphenylcarbazide.

Capillary was rinsed with reagent, and the test solution was allowed to enter. After centrifuging the test capillary and the control were allowed to stand for one minute before observation. Pink to red colour indicated chromium.

Limit of Identification 0.0002 γ chromium, at a dilution of $^1/_{500000}$.

FEIGL[2] Limit of Identification 0.02 γ chromium

Limit of Sensitivity $^1/_{2500\cdot000}$

Reagents. 1% alcoholic diphenylcarbazide solution containing 1% glacial acetic acid.

Potassium dichromate solution.

Chromium (as chromate) with Benzidine.

5 m.m. reagent allowed to enter, then 1.5 cms. of test solution were added. Blue-green colour indicated chromium.

Limit of Identification 0.003 γ chromium at a dilution of $^1/_{500\cdot000}$

FEIGL[2] Limit of Identification 0.25 γ chromium

Limit of Sensitivity $^1/_{200\cdot000}$

Reagents. 0.5 gm. benzidine dissolved in 10 c.c. glacial acetic acid and made up to 100 c.c. with water and filtered.

Potassium dichromate solution.

Cobalt with Rubeanic Acid.

Capillary was rinsed with reagent and the test solution allowed to enter. At great dilution a change from light yellow to yellow-brown indicated cobalt.

Limit of Identification 0.002 γ cobalt at a dilution of $^1/_{1000\cdot000}$

FEIGL[2] Limit of Identification 0.03 γ cobalt

Limit of Sensitivity $^1/_{1660\cdot000}$

Reagents. 1% alcoholic solution of rubeanic acid.

Cobalt chloride solution.

Cobalt with α-Nitroso-β-Naphthol.

Capillary was rinsed with the smallest amount of reagent and the test solution allowed to enter. Brown colour indicated cobalt.

Note: as the control test was coloured yellow it was necessary to have the same concentration of reagent in the test and control capillaries. Moreover, experience in coloroscopic work is desirable to evaluate the result.

Limit of Identification 0.001 γ cobalt at a dilution of $^1/_{2000\cdot000}$

FEIGL[2] Limit of Identification 0.05 γ cobalt

Limit of Sensitivity $^1/_{1000\cdot000}$

(BÖTTGER[3] employing slightly different reagents claims 0.006 γ cobalt.)

Reagents 1% solution of α-nitroso-β-naphthol in 50% acetic acid.

Cobalt chloride solution.

Mercury with Diphenylcarbazone.

Capillary was rinsed with reagent and the test solution allowed to enter. A violet colour indicated mercury.

Limit of Identification 0.008 γ mercury at a dilution of $1/200{\cdot}000$

Note: For the use of diphenylcarbazide (practically the same mechanism).

FEIGL[2] Limit of Identification 0.1 γ—1 γ mercury.
Limit of Sensitivity $1/500{\cdot}000$ — $1/50{\cdot}000$.
The variation being due to difference in acidity.

Reagents 1% alcoholic solution of diphenylcarbazone.

Mercuric chloride solution.

Manganese with Benzidine.

Capillary was rinsed with sodium hydroxide solution and the test solution allowed to enter. After one minute, 1 cm benzidine reagent was added. Blue colour indicated manganese.

Limit of Identification 0.0007 γ Manganese at a dilution of $1/1000{\cdot}000$.

FEIGL[2] Limit of Identification 0.15 γ Manganese.
Limit of Sensitivity $1/330{\cdot}000$

Reagents. 0.1 N Sodium hydroxide solution.

.05% benzidine in 10% acetic acid.

Manganese sulphate solution.

Summary.

The above mentioned tests were chosen as examples for the following reasons:

1. As commonly employed the Limit of Identification and the Limit of Sensitivity are very satisfactory.

[3] BÖTTGER, Mikrochemie, EMICH-Festschrift 1930. 28.

2. The tests are moderately specific.
3. They require few manipulations.
4. The control where possible was practically colourless.

We found the tests to be speedy and infallible — if the directions given above are closely followed, interfering ions being absent. While daylight illumination for the microscope is not essential, it certainly is preferable, as several of the well-known magnesium tests (p-nitrobenzene azo-α-naphthol, or Titan yellow) were quite satisfactory in daylight, but unreliable with artificial illumination.

It will be understood that we do not consider this method in general to be superior to Tüpfelanalyse for very obvious reasons, but we feel it might have practical uses in microbiochemistry and microgeology. There is in preparation a further paper on the quantitative aspects of micro-coloroscopy.

In conclusion we wish to acknowledge our indebtedness to Professor FRIEDRICH EMICH of Graz and to Professor FRITZ FEIGL of Vienna, not only for practical details and general information but also for their kindly interest in this Institute.

Kleine mikrochemische Beiträge XIV.[1]

Von

L. Rosenthaler.

(Eingelangt am 27. Oktober 1936.)

1. Nachweis des Silbers mit Hexamethylentetramin.

Die schon lange bekannte Silber-Hexamethylentetramin-Verbindung läßt sich als Kristallfällung zum Nachweis des Silbers heranziehen, zumal die Grenzkonzentration ziemlich hoch (zwischen 1 : 4000 und 1 : 5000 $AgNO_3$) liegt und die Fällung auch bei Gegenwart von Salpetersäure eintritt. Als Kristallformen treten Stäbchen auf, die oft gekreuzt sind oder Sternchen bilden, daneben, besonders auch in höheren Verdünnungen, würfelartige Kristalle und zweiseitig zugespitze Nadeln.

Zum Vergleich sei angeführt, daß die — auch anders kristallisierende — Fällung des Quecksilberchlorids mit Hexamethylentetramin schon in einer Quecksilberchloridlösung 1 : 500 nicht mehr eintritt.

2. Nachweis von Kupfer mit Kolophonium.

Der bekannte Nachweis des Kolophoniums, der darin besteht, daß die auf Kolophonium zu untersuchende Lösung, deren Lösungsmittel meist Petroläther ist, mit einer Kupriazetatlösung durchschüttelt wird, worauf der Petroläther grün oder blaugrün wird, kann umgekehrt als Reaktion auf Kupfer benützt werden: Man versetzt die auf Kupfer zu prüfende Lösung mit Natriumazetat und durchschüttelt mit einer 1%igen Lösung von Kolophonium[2]

[1] Vorhergehende Mitteilung in Scientia Pharmaceutica November 1935.

[2] Das Kolophonium ist in einem Vorversuch mit Kupriazetat darauf zu prüfen, ob es sich normal verhält.

in Petroläther oder Toluol. Die Reaktion tritt mit 2,5 cm^3 einer Kuprisulfatlösung 1 : 100.000 bei Verwendung von 1 cm^3 Kolophoniumlösung nach deutlich auf. Dies entspricht 0,025 mg $CuSO_4 + 5\,H_2O$ oder 6 γ Cu. Die Reaktion wird noch ein wenig empfindlicher, wenn man die Kolophoniumlösung auf der wässerigen Lösung verdunsten läßt und den zurückbleibenden Film beobachtet. Die Reaktion ist für Kupfer spezifisch, wird aber durch manche andere Metalle, die sich ebenfalls mit den Harzsäuren des Kolophoniums verbinden, gestört oder — bei Anwesenheiten größerer Mengen — verhindert, so durch Eisen, besonders dreiwertiges, Aluminium, Mangan.

3. Kristallfällungen von Aldehyden mit Barbitursäure.

Die Eigenschaft mancher Aldehyde, Fällungen mit Barbitursäure (Malonylharnstoff) zu geben, ist bekannt und wird u. a. zur quantitativen Bestimmung von Furfurol und also auch von Pentosen verwendet. Da daraus die Schwerlöslichkeit dieser Verbindung hervorgeht, so war dasselbe auch für andere Aldehyde wahrscheinlich und damit auch die Möglichkeit gegeben, die Barbitursäure mit Hilfe der Kristallfällungen zum qualitativen Nachweis von Aldehyden zu verwenden. Als Reagens diente eine gesättigte Lösung von Barbitursäure in rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19). Die Versuche zeigten, daß das Reagens nur mit einer beschränkten Zahl von aromatischen Aldehyden Fällungen gab. Keine Fällungen traten mit Salizylaldehyd, α-Isoamylzimtaldehyd, Hydrozimtaldehyd ein, ferner mit Formaldehyd und Azetaldehyd. Von bejahenden Befunden seien die folgenden erwähnt:

Benzaldehyd: Farblose Agglomerate kleiner Spieße und unregelmäßiger Blättchen; aus weingeistigwässriger Lösung Sterne und Drusen kleiner Stäbchen, auch Spieße und unregelmäßige Tafeln in mancherlei Aggregaten. Gr. K. 1 : 250—1 : 500.

Anisaldehyd: Kleine gelbe Nadelsterne, mit der Lösung 1 : 500 kleine gelbe Drusen und Büschel aus Stäbchen, mit 1 : 4000 nur noch Körnchen. Gr. Konz. 1 : 5000—1 : 7500.

Zimtaldehyd: Gelbe Drusen oder Sternchen. Gr. Konz. 1 : 1000—1 : 2000.

Vanillin: Sterne gelber Stäbchen und Drusen, mit der Lösung 1 : 2000 noch einzelne unregelmäßige Stäbchen, mit 1 : 3000 noch schwache Gelbfärbung.

Piperonal: Hauptsächlich gelbliche Drusen, mit schwachen Lösungen (von etwa 1 : 500 an) noch einzelne unregelmäßige Stäbchen. Gr. Konz. 1 : 2000—1 : 3000.

Furfurol: Gelbe sphärokristallinische Gebilde. Gr. Konz. 1 : 5000—1 : 7500.

4. Kristallfällungen des Antipyrins.

Versetzt man ein wenig Antipyrin mit einem Tropfen einer Lösung von 0,5 g Kuprisulfat und 2 g Kaliumbromid in 5 g Wasser, so entsteht eine braune amorfe Fällung; nach einiger Zeit bilden sich aus dieser tief braunrote große Sterne aus verzweigten z. T. gebogenen spieß- oder plattenförmigen Einzelkristallen. Eine entsprechende Fällung erhält man mit einem Reagens, das statt Kaliumbromid ebensoviel Natriumchlorid enthält. Erhitzt man ein wenig Antipyrin damit auf dem Objektträger mit aufgesetztem Deckglas, so entstehen neben braunen Tropfen sofort braune Nadeln in Büscheln oder verzweigt. Pyramidon und Isopropylantipyrin geben diese Reaktionen nicht.

5. Kristallfällungen der Kaffeesäure.

Die kleinsten Teilchen fester Kaffeesäure geben mit Barytwasser grünliche, meist in Drusen angeordnete Nadeln. Erhitzt man Kaffeesäure mit Kalkwasser, so treten beim Erkalten farblose Drusen auf.

6. Zur Unterscheidung des p-Phenylendiamins von anderen als Haarfärbemittel gebrauchten Diaminen.

Als Reagentien dienen Kobalt-Ammonrhodanid[3] und Quecksilber-Ammonrhodanid[4]. Die Diamine wurden fein pulverisiert angewandt.

[3] 1,0 g Kobaltnitrat, 1,0 g Ammonrhodanid, 10,0 g Wasser.

[4] 5,0 g Quecksilberchlorid, 5,0 g Ammonrhodanid in 6,0 g Wasser warm gelöst.

1. Kobalt-Ammonrhodanid. Mit p-Phenylendiamin entstehen allmählich braune Sphärokristalle und Drusen. p-Toluylendiamin, 1, 2, 5-Diaminoanisol und p-Aminodiphenylamin negativ.

2. Quecksilber-Ammonrhodanid. Mit p-Phenylendiamin lange Nadeln in Büscheln oder verzweigt, auch Stäbe und Platten. Kleine Mengen p-Toluylendiamin geben keine Kristallfällung; mit mehr entstehen sehr lange Nadeln neben kleinen Nadelbüscheln. 1, 2, 5-Diaminoanisol und p-Aminodiphenylamin negativ.

7. Kristallfällungen von Basen mit Kaliumkobaltizyanid.

Da Kaliumferrozyanid und Kaliumferrizyanid brauchbare Fällungen mit Basen geben, so war dasselbe auch vom Kaliumkobaltizyanid zu erwarten. Dies trifft auch zu. Doch ist die Zahl der brauchbaren Fällungen und auch deren Empfindlichkeit gering. Sie blieben in den meisten Fällen schon in 1%iger Lösung aus. Die analytisch brauchbaren Fälle sind im Folgenden angegeben. Die Reaktionen wurden so ausgeführt, daß das feste Reagens zu der mit verdünnter Salzsäure bewirkten Lösung der Base gegeben wurde.

Alypin. Allmählich Drusen, die sich zu Büscheln von Spießen, feder- und andersartigen Gebilden, manchmal am Rande gezähnten Spießen auswachsen können.

Eukain B. Beim Eintrocknen Drusen aus Stäben.

Eumydrin. In verdünnter Lösung entstehen sofort Rosetten tafel- und blattartiger Gebilde, sowie einzelne Tafeln.

Hexamethylentetramin. Neben Büscheln von Spießen oktaedrische und davon abzuleitende flächenreichere Formen. Zuletzt überwiegen die Spießbüschel neben Skeletten, Prismen und Platten.

Kokain. Rasch Büschel und Rosetten aus schmalen Spießen und Stäben; aus konzentrierterer Lösung bilden sich auch sphärokristallinische Gebilde.

Nykain. Zahlreiche Formen, darunter unregelmäßige Platten, Skelette, Stäbe, Fiedern, Spieße in Sternen.

Perkain. Sofort sphärokristallinische Gebilde, die zu Sternen und Büscheln aus feinen Nadeln auswachsen können.

8. Kristallfällungen von Basen mit Nitrobarbitursäure.

Nitrobarbitursäure gibt wie viele andere Nitroverbindungen kristallinische Fällungen mit Basen. Einige derselben, die sich zum Nachweis eignen, seien im Folgenden beschrieben. Es geben mit dem angewandten Reagens (halbgesättigte wässerige Lösung):

Alypin (Hydrochlorid): Büscheln und Sträuße verzweigter schmaler Stäbe (Abb. 1), auch Prismen, isoliert und in Sternen. Beginnt bei 136° stellenweise rosa zu werden, bei 160° blutrot. Beginn des Schmelzens bei 194°, Beendigung bei 194°[5]. Gr. K. unter 1 : 100.

Diokain (Hydrochlorid). Allmählich ein Gewirr von Nadeln (Abb. 2) später Rosetten blattartiger Gebilde. F. nach vorhergehender Gelbfärbung bei 128°. Gr. K. 1 : 1500—1 : 2000.

Ephedrin (Hydrochlorid): Im einfachsten Fall vier- oder mehreckige einfache Tafeln (Abb. 3), darunter solche mit einwärts gewölbten oder eingekerbten Flächen, auch in größeren Aggregaten, daneben vereinzelte Nadelbüschel. F. 258°. Gr. K. unter 1 : 100.

Eukain B.: Z. T. derbe Prismen mit rechteckigen Flächen, meist zu mehreren beieinander, später auch spindelförmige und flächenreiche Einzelkristalle, erstere oft Rosetten bildend. Verkohlt nach vorheriger Dunkelfärbung bei 305°. Gr. K. unter 1 : 100.

Pantokain: Feine Stäbe, meist in kleineren oder größeren Aggregaten, wie Drusen, Sträußen, Igeln, Garben u. dgl. (Abb. 4). F. 182—183°. Gr. K. zwischen 1 : 100 und 1 : 200.

Piperazin: Stäbchen, meist in Sternen u. dgl. Beginnt bei 260° sich rötlich zu färben; bei 290° beginnende Bräunung, bei 305° rotbraune Schlieren, bei 320° Verkohlung. Gr. K. zwischen 1 : 2500 und 1 : 5000.

Benzoylmorphin (Hydrochlorid): Sterne und Büschel von Federn und Fäden (Abb. 5). Beginnt sich bei etwa 200° zu zersetzen; kein scharfer Schmelzpunkt. Gr. K. unter 1 : 100.

---

[5] Die Schmelzpunkte wurden mit dem KOFLER-HILBCK'schen Mikroschmelzpunktapparat bestimmt.

9. Die Fällungsreaktionen der Stoffe mit -CO-NH-.

Die Zahl der Stoffe mit einer CO-NH-Gruppe und ihre praktische Bedeutung in Biochemie, Medizin und Pharmazie ist so groß, daß eine Übersicht über ihre Fällungsreaktionen von Interesse sein mag. Ihre analytisch wichtigste Eigenschaft ist ihr saurer Charakter und damit ihre Fähigkeit zur Salzbildung, die bei manchen von ihnen schon im Namen (Harnsäure, Barbitursäure) zum

Abb. 5. Benzoylmorphin-Nitrobanbiturat.

Ausdruck kommt. Der saure Charakter kann wie immer in ähnlichen Fällen durch Anwesenheit von Nitrogruppen u. dgl., wohl auch durch Vorhandensein mehrerer CO-NH-Gruppen gesteigert, durch basische Gruppen herabgesetzt sein. Manche der Salze sind schwerlöslich; die mikrochemischen Reaktionen der CO-NH-Stoffe beruhen infolgedessen, soweit es sich um Kristallfällungen handelt, vorzugsweise auf der Erzeugung derartiger Verbindungen.

Von den Verbindungen der Alkalien sind verhältnismäßig wenige so schwerlöslich, daß sie zu Kristallfällungen herangezo-

gen werden können. Als Beispiel für ein schwerlösliches Salz dieser Gruppe mag das saure Ammoniumsalz der Harnsäure genannt werden. Dagegen gibt es eine Anzahl schwerlöslicher Magnesium-Verbindungen, so von der Barbitursäure, einigen Barbitalen und der Dialursäure.

Von den Erdalkalien ist es das Baryum, das schwerlösliche Verbindungen mit einer Anzahl von Barbitalen gibt. Am meisten schwerlösliche Verbindungen geben, wie in der Regel, die Schwermetalle, besonders Blei, Thallium, Silber und Quecksilber. Beim Quecksilber(1)-nitrat schließt sich aber in sehr vielen Fällen an die primäre Fällung eine Reduktion an, z. T. schon in der Kälte, z. T. erst beim Erhitzen. Diese Stoffe, wie schon längst bei der Harnsäure bekannt, üben also in vielen Fällen auch eine reduzierende Wirkung aus, die aber nicht in allen Fällen gleich stark entwickelt ist und deshalb beispielsweise zu einer Einteilung der Barbitale herangezogen werden kann. So bleiben die Niederschläge, die Quecksilber(1)-nitrat mit Pernocton, Prominal und Phanodorm gibt, auch beim Erhitzen nahezu unverändert, während Veronal, Dial, Eldoral, Noctal, Allylisopropylarbitursäure, Sandoptal und weniger auch das Luminal schon in der Kälte mehr oder minder rasch reduzierend wirken.

Neßlers Reagens lieferte, soweit es reagierte, zunächst amorphe weiße Niederschläge, von denen ein Teil sich später orange oder braunrot färbte. In diesen Fällen handelt es sich wohl immer um eine Reaktion nachträglich abgespaltenen Ammoniaks. Mit Hilfe der Gaskammer ließ sich in der Tat feststellen, daß Adalin und Bromural mit Natronlauge in der Kälte rasch Ammoniak abspalten und daß auch die Barbitursäure und ihre Derivate dieselbe Erscheinung, wenn auch meist langsamer, zeigen.

Vom Kupfer sind einfache schwerlösliche Verbindungen mit dieser Gruppe kaum bekannt; erwähnenswert ist die Kupferoxydulverbindung der Harnsäure. Dagegen spielen die Kristallfällungen als Kupfer-Pyridin-Verbindungen hier eine wichtige Rolle. Geringere Bedeutung besitzen dagegen die Fällungen der CO-NH-Stoffe mit Alkaloiden, obgleich auch solche bekannt sind.

Schließlich gibt es auch noch einige Brom- und Jodderivate, die analytisch brauchbar sind.

Von neueren Beobachtungen auf diesem Gebiete seien folgende erwähnt:

Mit Magnesiamixtur gibt Barbitursäure zahlreiche Nädelchen und Stäbchen, teils vereinzelt, teils in Sternen und Büscheln, Dialursäure kleine Nadelsternchen.

Mit Bleiessig läßt Saccharin mannigfache Kristallformen entstehen, teils pinselartige Gebilde und Skelette, teils unregelmäßige, oft am Rand gesägte Platten und Tafeln[6].

Mit ammoniakalischer Thalliumazetatlösung gibt Allantoin Nadeln z. T. in Büscheln u. dgl.

Mit Kupfer-Pyridinlösung (Zwikker) gibt Alloxan langsam derbe stabartige Prismen mit zugespitzten oder dachartigen Endflächen, Dialursäure läßt gelbe Büschel und Sterne von Nadeln entstehen, Barbitursäure gibt teils derbe prismatische Kristalle und Stäbchen, teils vielflächige Einzelkristalle.

Mit Jod und Natriumkarbonat gibt Succinimid neben Nadeln in Sternen und Büscheln tiefbraune Stäbe und Tafeln, Allantoin allmählich farblose magnetnadelartige Einzelkristalle.

10. Über eine empfindliche Reaktion der salpetrigen Säure und des α-Naphthols.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Rivanols (2-Äthoxy-6,9-Diaminoakridinhydrochlorid) mit Nitrit und Salzsäure, so färbt sie sich kirschrot, wie bereits seit längerer Zeit bekannt[7]. Die Reaktion läßt sich zum Nachweis der salpetrigen Säure verwenden; sie tritt noch — wenn auch nicht sofort — ein, wenn man 10 cm³ einer Lösung von Natriumnitrit 1 : 1 Million mit einem Tropfen 0,1%iger Rivanollösung und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt.

Eine noch empfindlichere Reaktion der salpetrigen Säure erhält man, wenn man das Gemisch von Rivanol, Nitrit und Salzsäure mit α-Naphthol versetzt und dann mit Natronlauge alkalisch macht.

---

[6] Mit Bleiazetat wurden derbe prismatische Einzelkristalle und kleinere vier- bis sechseckige Tafeln beobachtet.

[7] Vierteljahresschr. f. prakt. Pharmazie 18, 2 (1921).

Nitrobarbiturate von

1. Alyzarin
2. Diokain
3. Ephedrin
4. Pantokain

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

Es entsteht dann eine himbeerrote Verbindung. Eine Rotfärbung ist unter diesen Umständen noch mit 1 cm³ einer Lösung von Natriumnitrit 1 : 10 Millionen nachweisbar. Dies entspricht einer Menge von $^1/_{10}$ γ $NaNO_2$ oder 0,06 γ NO_2.

Man kann dieselbe Reaktion auch zum Nachweis von α-Naphthol verwenden. Man kann die Rotfärbung noch gerade wahrnehmen, wenn man 1 cm³ einer α-Naphthol-Lösung 1 : 100.000 verwendet. Dies entspricht einer Menge von 10 γ α-Naphthol.

β-Naphthol gibt diese Reaktion nicht. Trotzdem läßt sie sich nicht zum Nachweis von α-Naphthol in β-Naphthol verwenden. Von anderen Phenolen gibt nur Resorzin eine schwache Rotfärbung mit burgunderfarbenem Ton.

Mikro-Prüfung von Silikaten auf Eisenoxydul und -oxyd.

Von

Oskar Hackl.

Chem. Laboratorium der Geolog. Bundesanstalt, Wien.

(Eingelangt am 9. Dezember 1936.)

Vor einiger Zeit stand ich vor der Aufgabe, sehr kleine Mengen eines säure-unlöslichen Silikats auf 2- und 3wertiges Eisen zu untersuchen. Da ich jedoch in der mikrochemischen Literatur noch keine bezügliche Angabe fand, so sei hier die von mir angewendete Vorrichtung mitgeteilt, welche im wesentlichen der Makro-Ausführung gleicht, aber entsprechend modifiziert ist.

Die Mischung von Probe, Schwefelsäure und Flußsäure wird in den Mikro-Platintiegel gegeben und mit dem Deckel versehen. Der Mikrotiegel wird nun in ein passendes Drahtgestell eingesetzt, welches auf dem Boden eines Makro-Rosetiegels steht, der ungefähr zu einem Viertel bis Drittel hoch mit Wasser angefüllt ist und einige Siede-Steinchen enthält. Der Mikrotiegel befindet sich ungefähr in der Mitte der Höhe des Makrotiegels, etwas oberhalb des Wasserspiegels. In den Rose-Tiegel leitet man durch den Deckel Kohlensäure ein. Nach einer Weile wird der Makrodeckel geöffnet und durch ein Röhrchen Kohlensäure direkt in den Mikrotiegel eingeleitet, dieser dann zugedeckt und der Makrotiegel verschlossen weiter mit Kohlensäure gefüllt[1]. Hierauf beginnt man vorsichtig zu erhitzen mit kleinem Flämmchen, das schon vorher so eingestellt wurde, daß das Wasser nicht zu stark kocht. Nach erfolgter Aufschließung läßt man im Kohlensäurestrom erkalten und prüft Teile der Lösung auf die Wertigkeitsstufen des Eisens.

In letzterer Hinsicht ist wohl allgemein bekannt, daß die Rhodanid-Reaktion auf Ferri-Eisen durch Flußsäure verhindert wird,

[1] Man könnte auch in den Mikrotiegel einige kleine Stückchen eisenfreien Dolomit geben, um die Luft auszutreiben, müßte aber dabei auf genügenden Säureüberschuß achten.

welche Störung durch genügenden Zusatz von Borsäure vor der Reaktion behoben werden kann.

Über die Frage einer eventuellen Beeinflussung der Eisenreaktionen mit gelbem und rotem Blutlaugensalz durch Flußsäure konnte ich aber damals keine Literaturangaben finden. Erst eine Arbeit von FEIGL und HAMBURG[2] erwähnt die Störung der Berlinerblau-Reaktion durch Flußsäure. Meine deshalb ausgeführten Versuche mit verdünnten Eisenlösungen ergaben, daß die Ferrireaktion mit gelbem Blutlaugensalz bei Anwesenheit größerer Mengen Flußsäure vollständig verhindert wird.

Mit rotem Blutlaugensalz zeigte verdünnte Ferrisulfatlösung nur die entsprechende Eigenfärbung des Reagens, aber keine merkliche weitere Farbreaktion, die nur mit stärkeren Ferrilösungen eintritt. Es war deshalb auch ein Vergleich bezüglich des Einflusses der Flußsäure bei so verdünnter Ferrilösung nicht möglich.

Die Ferroreaktion mit rotem Blutlaugensalz wird in Gegenwart von Flußsäure gleichfalls verhindert.

Die Ferroreaktion mit gelbem Blutlaugensalz wird durch vorher anwesende Flußsäure nicht wesentlich beeinflußt, sondern anscheinend nur etwas verzögert. Da diese Reaktion aber bei der häufigen Gegenwart von Ferri-Eisen nicht brauchbar ist, so sind in Anwesenheit der Flußsäure die Reaktionen auf die Wertigkeitsstufen des Eisens mit den beiden Blutlaugensalzen nicht anwendbar. Die Rhodanidreaktion auf Ferri-Eisen ist unter Verwendung von Borsäure brauchbar. Auf Ferro-Eisen kann im vorliegenden Fall mit einem Mikrotropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung geprüft werden, wobei aber ein Überschuß des Reagens leicht zu einem Trugschluß führt. Wenn man die Einwaage passend wählt, die Aufschließung ungefähr auf ein bestimmtes kleines Volumen bringt, resp. einen bestimmten Teil davon verwendet und die Menge des Permanganats entsprechend dosiert, so kann man sich aber doch vergewissern, ob eine bestimmte Menge (resp. %-Gehalt) FeO vorhanden ist oder nicht. Es entspricht 0,01 ccm n/10 $KMnO_4$ = = 0,07 mg FeO. Dabei ist jedoch darauf zu achten, das Permanganat nicht so verdünnt anzuwenden, daß schon durch die weitere Verdünnung im Probetropfen die Färbung überhaupt zweifelhaft

[2] Z. f. analyt. Chem. 86, 7 und 11.

wird; worüber man sich am besten durch einen vergleichenden Parallelversuch vorher Sicherheit verschafft.

Solange für die Dimethylglyoximreaktion auf Eisenoxydul nicht festgestellt ist, ob sie beim Silikataufschluß durch Flußsäure etc. nicht gestört wird, gewinnt deshalb hier die von Feigl und Hamburg (siehe oben) näher untersuchte neue Reaktion auf zweiwertiges Eisen mit $\alpha.\alpha'$-Dipyridyl von F. Blau erhöhte Bedeutung, weil sie unempfindlich gegen Flußsäure ist.

Natürlich ist das beschriebene Verfahren auch auf Gesteine anwendbar.

Es ist anzunehmen, daß das obige Verfahren mit Permanganat auch quantitativ-titrimetrisch in der Mikro-Analyse der Silikate und Gesteine brauchbar ist.

Mikro-Bestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen.

Von

Hubert Roth.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für med. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.

(Eingelangt am 3. Dezember 1936.)

Wenn man vor die Aufgabe gestellt wird, organisch gebundenes Rubidium und Caesium zu bestimmen, so erscheint die Überführung in die Sulfate und deren Wägung am einfachsten. Nimmt man jedoch das Abrauchen mit Schwefelsäure in gleicher Weise vor, wie es für die anderen Elemente dieser Gruppe üblich ist [1], so werden schwankende Werte erhalten, die etwa 20% höher liegen als die Theorie. Der Rückstand hat das Aussehen einer glasig-kristallinen Masse.

Beim Abrauchen einer Rubidiumverbindung mit Schwefelsäure und Erhitzen bis zur dunklen Rotglut, erhält man nach H. Erdmann [2] Rubidiumpyrosulfat, nach E. Suschnig [3] Rubidiumbisulfat. Da weder die eine noch die andere Wägeform für organische Verbindungen, bei deren Aufschluß wesentlich stärker erhitzt werden muß, in Betracht kommt, wurde von einer Untersuchung des Rückstandes abgesehen. Um diesen Rückstand in Rb_2SO_4 bezw. Cs_2SO_4 überzuführen, werden in der Literatur verschiedene Abrauch-Verfahren empfohlen, so z. B. mit trockenem Ammoniak [4], konz. Ammoniak-Lösung [5] und Ammoncarbonat [6]. Es

[1] Pregl-Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 167, Springer, Berlin 1935.

[2] H. Erdmann, Arch. Pharm. **232**, 3 (1894).

[3] E. Suschnig, M. **42**, 399 (1921).

[4] F. W. Hinrichsen u. E. Sachsel, Z. physik. Chem. **50**, 93 (1905).

[5] Ph. E. Browning, Z. anorg. Chem. **29**, 140 (1902).

[6] O. Pettersson, Nova Acta Soc. Scient. Upsaliensis, III. Serie, Vol. IX, Abhandl. 4 (1874/75). C. **1876**, 801.

wurde versucht, diese Erfahrungen für die Mikro-Methodik zu verwerten. Trotz aller Vorsicht beim Abrauchen des Rückstandes im verschlossenen Tiegel mit konz. Ammoniak-Lösung kam es aber zum Verspritzen und Hochkriechen der Schmelzen. Die Umsetzung mit Ammoncarbonat führte nach sehr oft wiederholtem Abrauchen zum Ziel, doch war die Gewichtskonstanz nicht befriedigend.

Nach H. Erdmann geht nun das Rubidiumpyrosulfat auch beim längeren Erhitzen auf *helle* Rotglut allmählich in das Sulfat über. Die in dieser Richtung angestellten Mikro-Versuche fielen sehr befriedigend aus. Die Bildung der Sulfate Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 ist nach genügend langem Glühen quantitativ, wobei die glasigen Schmelzen in weiße, lockere Massen übergehen, die sich durch hervorragende Gewichtskonstanz auszeichnen.

Wir sind nun in der Lage, sämtliche Elemente der Alkali-Gruppe mit der einfachsten Mikro-Methode — durch Abrauchen mit Schwefelsäure — genau zu bestimmen. Bei Rubidium und Caesium ist es nur erforderlich, mindestens 10 Minuten auf helle Rotglut zu gehen. Als Testsubstanzen wurden Rubidium- und Caesium-monotartrat verwendet, die sehr rasch analysenrein zu erhalten sind.

Für die CH-Bestimmung von Rubidium- und Caesium-Verbindungen ist das Mischen mit Kaliumbichromat zu empfehlen. Da Rubidium- und Caesiumcarbonat sehr hygroskopisch sind, wird die Berücksichtigung des im Schiffchen als Carbonat zurückgebliebenen Kohlenstoffs nach der Überführung in das Sulfat zu ungenau.

Ausführung der Bestimmung:

Der Mikro-Platintiegel mit Deckel, in dem die Substanz (2—4 mg) eingewogen ist, wird auf einen größeren Platindeckel gebracht und ein kleiner Tropfen konz. Schwefelsäure so hinzugefügt, daß die Tiegelwandung nicht benetzt wird.

Für das Abrauchen der Schwefelsäure beheizt man den Deckel des Tiegels mit der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners schräg von oben herunter so, daß sich eben ganz schwaches Glühen erkennen läßt. Solange noch Schwefeltrioxyd-Schwaden entweichen (3—4 Minuten), darf die Flamme nicht entfernt werden, denn sonst kriecht die Schwefelsäure gleich nach dem erkaltenden

Deckel hoch. Nachdem die Schwefelsäure abgeraucht ist, wird zur Überführung in das Sulfat der Tiegel von unten mit der rauschenden Flamme eines Bunsenbrenners 12 Minuten lang auf helle Rotglut erhitzt, gewogen und nach nochmaligem Glühen von 3 Minuten auf Konstanz (± 0,001 mg) geprüft.

Fräulein M. L. Heilemann danke ich für die Ausführung sehr genauer Testanalysen.

Darstellung des Rubidium- und Caesium-mono-tartrats:

2,31 g Rubidiumcarbonat bezw. 3,24 g Caesiumcarbonat werden in 5 ccm Wasser gelöst und mit 3,0 g Weinsäure (in etwa 8 ccm Wasser gelöst) versetzt. Die Tartrate fallen sogleich aus. Um die leicht löslichen Bitartrate zu entfernen, wird zweimal aus Wasser umkristallisiert. Getrocknet bei 100° und 1 mm.

Analysen:

Rubidium-mono-tartrat:

4,913 mg Subst. mit $K_2Cr_2O_7$ verbrannt: 3,72 mg CO_2, 1,05 mg H_2O;

Titration: 10,70 mg Subst. verbrauchen 4,57 ccm n/100 NaOH;
5,477 mg Subst. verbrauchen 2,33 ccm n/100 NaOH.
3,723 mg Subst. 2,108 mg Rb_2SO_4;
4,853 mg Subst. 2,755 mg Rb_2SO_4.

$C_4H_5O_6Rb$ (234,48)	Ber. C	20,47	Ber. H	2,15
	Gef. C	20,66	Gef. H	2,39
Ber. Äquiv. Gew.		234,48	Ber. Rb	36,44
Gef. Äquiv. Gew.		234; 235	Gef. Rb	36.25; 36,34

Caesium-mono-tartrat:

6.110 mg Subst. mit $K_2Cr_2O_7$ verbrannt: 3,86 mg CO_2, 0,98 mg H_2O;

Titration: 8,792 mg Subst. verbrauchen 3,13 ccm n/100 NaOH;
4,112 mg Subst. verbrauchen 1,46 ccm n/100 NaOH.
5,637 mg Subst. 3,614 mg Cs_2SO_4;
3,613 mg Subst. 2,320 mg Cs_2SO_4.

$C_4H_5O_6Cs$ (281,95)	Ber. C	17,02	Ber. H	1,79
	Gef. C	17,23	Gef. H	1,79
Ber. Äquiv. Gew.		281,95	Ber. Cs	47,14
Gef. Äquiv. Gew.		281; 282	Gef. Cs	47,09; 47,17

Rubidiumacetat:

Essigsäure-Bestimmung: 11,312 mg Subst. verbrauchen 7,78 ccm n/100 NaOH. — 4,630 mg Subst.; 4,264 mg Rb_2SO_4.

$C_2H_3O_2Rb$ (144,46)	Ber.	$C_2H_6O_2$ 41,55	Ber. Rb	59,16
	Gef.	$C_2H_6O_2$ 41,34	Gef. Rb	58,96

Über den Einfluss der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten.

Von

Viktor Rank.

Aus dem pharmaz.-chem. Laboratorium der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 4. Dezember 1936.)

Die bei der Entnahme von Flüssigkeit aus einer Bürette an der Gefäßwand zurückbleibende Benetzung hängt bekanntlich von der Geschwindigkeit der Entleerung, der „Ablaufzeit" und von der bis zur Ablesung verstrichenen Zeit, der „Wartezeit", ab. Beide Einflüsse müssen bei der Eichung der Büretten und bei genauen Titrationen beachtet werden und sie treten umso mehr hervor, je kleiner der Fassungsraum des Meßgerätes ist. Lange Wartezeiten können unter Umständen durch die Art der Analyse bedingt sein und erfordern dann eine Berücksichtigung bei der Titerstellung. Diese für die Maßanalyse wichtigen Fragen sind in letzter Zeit von J. Lindner[1] im Zusammenhang mit der Ausarbeitung der maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes aufgegriffen und genauer verfolgt worden. Von J. Lindner und F. Haslwanter[2] wurde eine eingehende Untersuchung über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes durchgeführt, deren Ergebnisse in den von J. Lindner aufgestellten Arbeitsvorschriften[3] verwertet wurden. Um die Benetzung und dadurch auch die möglichen Schwankungen zu vermindern, wurden verhältnismäßig lange Ablaufzeiten und Wartezeiten eingeführt, ganz besonders

[1] J. Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

[2] Über den Einfluß der Ablaufzeit und des Nachlaufes auf die Messungen mit Büretten. Z. ang. Chem. **42**, 821 (1929).

[3] Vgl. Anm. 1, S. 212—218, 332—341.

aber wurde auf möglichst vollkommene Übereinstimmung der Messungen in bezug auf Ablauf- und Wartezeit Gewicht gelegt, sowohl bei der Entnahme beider Flüssigkeiten, Säure und Lauge, als auch bei der Titerstellung und den nachfolgenden praktischen Titrationen.

Eine vollständige Übereinstimmung läßt sich herstellen, soweit ganze Bürettenfüllungen zur Anwendung kommen, wenn durch geeichte Bürettenspitzen für stets gleiche Ablaufzeiten gesorgt und die Ablesung stets nach gleicher Wartezeit vorgenommen wird. Wird dagegen die überschüssige Barytlauge nach Aufnahme der Kohlensäure mit Salzsäure zurücktitriert oder überhaupt irgend eine Titration vorgenommen, die nur einen Teil des vollen Büretteninhaltes erfordert, so läßt sich eine volle Übereinstimmung mit der Titerstellung auf Grund der Versuche von LINDNER und HASLWANTER nicht herstellen, weil sich diese nur auf ganze Bürettenfüllungen bezogen, bei teilweiser Entleerung aber relativ gleiche Nachlaufwirkungen in kürzerer Zeit erreicht werden. Um dem Rechnung zu tragen, wurden bei vollständiger Entleerung der verwendeten 10-ccm-Büretten die Ablesungen nach 30 Minuten vorgenommen (vom Beginn der Entleerung an gerechnet), wogegen die Salzsäurebürette nach Entnahme der jeweils erforderlichen Flüssigkeitsmenge (etwa $3^1/_2$ bis 8 ccm) nach einer mittleren Zeitdauer von 20 Minuten abgelesen wurde. Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. J. LINDNER habe ich es unternommen, die Ablauf- und Nachlaufuntersuchungen zu ergänzen und die mit der Titerstellung übereinstimmenden Wartezeiten bei verschiedenen Flüssigkeitsvolumina festzustellen. Die Untersuchung lehnt sich an die von J. LINDNER für die maßanalytische Elementaranalyse angegebenen Einrichtungen und Arbeitsbedingungen an, sie gibt jedoch für diesen Fall einen vollständigen Überblick über die Auswirkung geänderter Ablauf- und Nachlaufzeiten bei Aufwand verschiedener Flüssigkeitsmengen und dürfte daher ein allgemeineres Interesse finden.

Für die Anregungen und den freundlichen Rat, mit dem mich Herr Prof. Dr. J. LINDNER sowohl bei der Ausführung der Messungen, als auch bei der Auswertung der Ergebnisse unterstützte, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Für die Ausführung der Eichungen legte ich als Norm die Vor-

schriften der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zugrunde, welche auf Vermittlung Herrn Prof. Dr. J. LINDNERS durch das Entgegenkommen dieser Behörde in Abschrift zur Verfügung standen. Als Meßgerät diente eine 10-ccm-Bürette der Firma WAGNER und MUNZ in München mit der Angabe: Normal, 20° C. Die Länge der Skala betrug 482 mm. Für eine Skalenlänge von 350 bis 500 mm setzen die genannten Vorschriften eine Ablaufzeit von 45 bis 55 Sekunden fest. Für die Eichung der Versuchsbürette wurde deshalb eine Ablaufspitze verwendet, die eine Ablaufzeit von 53 Sek. ergab. Der Vorgang der Eichung, welche für alle vollen Kubikzentimeter-Marken durchgeführt wurde, verläuft vorschriftsmäßig folgendermaßen: Zur Prüfung eines jeden Raumgehaltes wird das Wasser stets von der Nullmarke abgelassen. Die Bürette wird senkrecht eingespannt und bis etwa 5 mm über die Nullmarke gefüllt. Darauf wird das Wasser genau bis zur Nullmarke abgelassen und etwa außen an der Ablaufspitze haftende Tropfen entfernt. Dabei muß darauf geachtet werden, daß keine Luftblasen im Hahn oder in der Ablaufspitze vorhanden sind. Dann wird die Bürette bei vollständig geöffnetem Hahne frei in ein tariertes Gefäß ablaufen gelassen und der Ablauf unterbrochen, wenn der Meniskus etwa 5 mm oberhalb der gewünschten Marke steht. Nach Verlauf von 30 Sekunden wird das Wasser genau bis zur Marke abgelassen, abgelesen und die Ablaufspitze am Glase abgestrichen. Die entnommene Flüssigkeitsmenge wird gewogen und das erhaltene Resultat unter Berücksichtigung der Temperatur und des Luftauftriebs auf den luftleeren Raum und auf Normaltemperatur von 20° reduziert, wofür die Eichungsvorschriften besondere Tabellen zur Verfügung stellen.

Werden mit einer derart geeichten Bürette Messungen vorgenommen, so stehen sie, von Ablaufstörungen abgesehen, mit der Eichung in Übereinstimmung, sofern gleiche Temperatur, gleiche Ablauf- und Wartezeit eingehalten werden. Die Frage war, wie sich die Messungen zur Eichung im Falle einer abweichenden Ablaufzeit verhalten, wie sich die Verhältnisse bei zunehmenden Wartezeiten verschieben und welche Wartezeiten einzuhalten sind, um wieder Übereinstimmung zwischen den Messungen herzustellen. Als abweichende Ablaufzeit wurde die von J. LINDNER zur Erzielung geringerer Benetzung und höherer Genauigkeit eingeführte

Dauer von zwei Minuten zugrunde gelegt, als Ablesezeit die von LINDNER angegebene Dauer von 30 Minuten (von Beginn des Ablaufes an gerechnet) vornehmlich berücksichtigt. Während J. LINDNER und F. HASLWANTER die Nachläufe nur bei vollständiger Bürettenentleerung, aber für verschiedene Ablaufzeiten und erschöpfend bis zur Dauer von vier Stunden verfolgten, beschränken sich die folgenden Beobachtungen auf eine bestimmte, von der Eichung abweichende Ablaufzeit (2′) und auf eine Nachlaufdauer bis zu einer Stunde, dagegen werden die Erscheinungen auch für teilweise Entleerungen von Kubikzentimeter zu Kubikzentimeter festgestellt.

Die Zusammenhänge lassen sich wie folgt darstellen: Die Bürette werde im Sinne der Eichungsvorschrift ausgewogen unter Verwendung einer Spitze, die bei Entleerung von der Marke 0.000 bis zur Marke 10.000 eine Ablaufzeit von t_e (= 53 Sek.) ergibt, für Teilentleerungen bis zu 1, 2, 3 . . . . ccm sind natürlich geringere, aber durch die Spitze geregelte Zeiten erforderlich. Die Wartezeit sei stets τ_e (= 30 Sek.). — Bei Einstellung des Meniskus auf irgend einen Punkt der Teilung, Marke M, habe sich durch Wägung die wahre Flüssigkeitsmenge m ergeben. Eine folgende praktische Messung werde mit einer Spitze vorgenommen, die für vollständige Entleerung der Bürette eine Zeit t_p (= 120 Sek.) ergibt, die Wartezeit sei τ. Wird unter diesen Bedingungen nach der Wartezeit τ die Marke M abgelesen, so unterscheidet sich das tatsächlich entnommene Flüssigkeitsvolumen von dem bei der Eichung der Marke M entnommenen sowohl um den Benetzungsunterschied b_A der beiden Entleerungsarten, als auch um das zwischen den Zeichen τ_e und τ nachgelaufene Volumen b_N. Daher ist das wahre entnommene Volumen $m + b_A + b_N$. Hiebei ist $b_A \gtreqless 0$ für $t_p \gtreqless t_e$ und $b_N \gtreqless 0$ für $\tau \gtreqless \tau_e$. War die Marke M zufolge der Eichung fehlerfrei, so beträgt der Messungsfehler

$$f = b_A + b_N.$$

Werden aus irgend einem Grunde bei der Analyse lange Wartezeiten eingehalten, so kann die Temperaturänderung zwischen der Einstellung auf die Nullmarke und der endgültigen Ablesung einen merklichen Einfluß haben. Liegt der Eichung die Temperatur T_e (= 20°) zugrunde und ist die Temperatur bei der Einstellung auf die Nullmarke T_0, bei der Ablesung der Marke M T_m, beträgt ferner das Volumen des graduierten Teiles der Bürette V (= ~10 ccm),

das Volumen des unteren nicht graduierten Teiles v, die Volumkorrektur auf je 1 ccm (z. B. nach F. W. KÜSTERS Rechentafeln, Tafel 13) d_o bei der Temperatur T_o, d_m bei T_m, so beträgt die entnommene Menge von Flüssigkeit m_k, auf 20° umgerechnet:

$$m_k = m + (V + v)d_o - (V + v - m)d_m + b_A + b_N,$$

bei fehlerfreier Teilung:

$$m_k = M + (V + v)d_o - (V + v - M)d_m + b_A + b_N,$$

im Falle $T_o = T_m$ und fehlerfreier Teilung

$$m_k = M + Md_o + b_A + b_N$$

Die d-Werte sind positiv unter der Bedingung $T_o < T_e$ bzw. $T_m < T_e$, negativ im Falle $T_o > T_e$ bzw. $T_m > T_e$.

Die Zusammenhänge im Sinne der Fragestellung konnten nach obiger Ableitung gefunden werden, indem die Bürette einerseits nach den Eichungsvorschriften ($t_e = 53$ Sek., $\tau_e = 30$ Sek.), andererseits unter den Bedingungen ($t_p = 120$ Sek., $\tau_e = 30$ Sek.) ausgewogen, ferner für den zweiten Fall die Nachläufe über eine längere Zeit (eine Stunde) verfolgt wurden.

Die Ablaufspitze wurde mittels Schlauchansatz unter Zwischenschaltung eines Hahnes an der Bürette befestigt, in der Art, daß der Abstand von der untersten Marke bis zur Auslauföffung in Übereinstimmung mit der praktisch verwendeten Titriereinrichtung[4] etwa 18 cm betrug. Es ist zu erwägen, daß die Ablaufgeschwindigkeit nicht von der Länge der Skala, sondern von der Gesamthöhe der Flüssigkeitssäule abhängt.

Auf Ausschaltungen von Ablaufstörungen mußte mit größter Sorgfalt geachtet werden. Die Beobachtungen wurden als maßgebend betrachtet, wenn sich nach neuerlicher Reinigung der Bürette bei Wiederholung der Messung Übereinstimmung ergab. Die Unsicherheiten der Eichungen bei den einzelnen Bestimmungen betrugen bei Entnahme von 1—2 ccm immerhin 1 cmm, bei ganzen Bürettenentleerungen 4—5 cmm. Die in Tafel 1 aufgenommenen Zahlen sind Mittelwerte aus mindestens drei Messungen und erscheinen deshalb bei Entnahme von 1—2 ccm mit einer Genauigkeit von weniger als 1 cmm, bei Entnahme von 10 ccm mit einer Genauigkeit von wenigstens 2 cmm festgelegt. Bei den Eichungen wie bei den Nachlaufversuchen wurde als Meßflüssigkeit zweifach destilliertes Wasser verwendet. Mit Rücksicht auf den $BaCl_2$-Gehalt der Titrierflüssigkeiten bei der mikromaßanalytischen Bestimmung

[4] Vgl. Anm. 1, S. 332—336.

des Kohlenstoffes und Wasserstoffes [5] wurden vergleichende Nachlaufmessungen auch mit 3%iger $BaCl_2$-Lösung ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß gegen die analogen Versuche mit destilliertem Wasser höchstens Abweichungen von $1\frac{1}{2}$ cmm bei vollständiger Bürettenentleerung auftreten. Es können deshalb die Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit auf diese Titrierflüssigkeiten angewendet werden.

Die Nachlaufmessungen wurden ganz nach dem Vorbilde von J. Lindner und F. Haslwanter vorgenommen, unter Verwendung stets ein und derselben Ablaufspitze ($t = 120$ Sek.). Die genau senkrecht eingespannte Bürette wurde mit der Versuchsflüssigkeit bis zur Nullmarke aufgefüllt und die obere freie Innenwand bis nahe an den Meniskus mit Filtrierpapier getrocknet. Zur Vermeidung einer Störung der Beobachtungen durch Verdunstung wurde die obere Öffnung der Bürette mit einem Röhrchen verbunden, welches eine Rolle von feuchtem Filtrierpapier enthielt. Die Flüssigkeit wurde bis zur gewünschten Marke bei vollständig geöffnetem Hahne ablaufen gelassen, darauf wie bei der Eichung im Laufe der nächsten halben Minute das Ablesemikroskop eines Kathetometers auf den Meniskus scharf eingestellt, und nach der Uhr von Minute zu Minute das Emporrücken des Meniskus verfolgt. Bei jeder Ablesung wurde gleichzeitig die herrschende Temperatur notiert. Das Kathetometer war auf der Tischplatte festgeschraubt, das Ablesemikroskop zeigte hundertfache Vergrößerung, für die Höheneinstellung diente eine Mikrometerschraube von 0,5 mm Ganghöhe mit hundertteiliger Ablesetrommel. Bei einer Skalenlänge der Bürette von 482 mm von der Marke 0,000 bis zur Marke 10,000 hätten sonach mit der Vorrichtung Flüssigkeitsmengen von 0,01 cmm noch geschätzt werden können. Zur scharfen Einstellung des Meniskus wurde ein schwarz-weißer Hintergrund verwendet, welcher mittels einer Metallhülse und eines steifen Drahtbügels am Tubus des Ablesemikroskops befestigt war, so daß die Grenzlinie zwischen Schwarz und Weiß gleichzeitig mit dem Mikroskop verschoben wurde. Damit waren vollständig gleichmäßige Ablesungen gewährleistet. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse wurde dadurch erwiesen, daß zwei getrennte Versuchsreihen, zwischen welchen die Bürette neuerlich gereinigt worden war, für alle Intervalle nur Abweichungen zeigten, welche größenordnungsmäßig unter 1 cmm

[5] A. a. O., S. 227—233, 336—341.

lagen. Die Zuverlässigkeit der Zahlen konnte weiter noch durch die Anlage von Kurvendiagrammen in großem Maßstabe erhärtet werden, in denen sich die Werte gut in die regelmäßig verlaufenden Kurven einfügten.

Die Versuche wurden in einem Zimmer ausgeführt, dessen Temperatur innerhalb 1—2° konstant war und bei ungefähr 20° lag. Mit Rücksicht auf die angestrebte Genauigkeit wurden die Temperaturschwankungen gleichwohl mit Hilfe eines Thermometers mit $^1/_{10}$° Teilung verfolgt und im Sinne der Ableitung auf Seite 234 berücksichtigt.

Für die Beistellung des Kathetometers bin ich Herrn Prof. Lerch, Vorstand des physikalischen Institutes der Universität, und Herrn Privatdozenten Dr. Tagger zu Dank verpflichtet.

Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der beiden Eichungen, und zwar die bei Entleerung bis zu den Kubikzentimeter-Marken 1.000, 2,000, 3.000 . . . . . 10,000 tatsächlich entnommenen Flüssigkeitsmengen, daneben die für die Teilentleerung bis zur entsprechenden Marke erforderlichen Zeiten. In der letzten Rubrik sind die Vo-

Tabelle 1.

Eichung einer 10-ccm-Bürette mit verschiedenen Ablaufzeiten.

(Skalenlänge 482 mm, 20°, Wartezeit $t_e = t = 30$ Sekunden.)

Abgelesenes Volumen ccm	A, Ablaufzeit $t_e = 53''$		B, Ablaufzeit $t_p = 120''$		b_A Unterschied in cmm
	Wahres Volumen in ccm	Entleerungsdauer	Wahres Volumen in ccm	Entleerungsdauer	
1,000	0,993	3,5″	0,994	8″	1
2.000	2,003	7″	2,008	16″	5
3,000	3,001	11″	3,009	25″	8
4,000	3,994	15″	4,005	35″	11
5,000	4,988	20″	5,001	45″	13
6,000	5,997	25″	6,013	56″	15[6]
7,000	6.995	31″	7.012	63″	17
8.000	7.995	37″	8.014	83″	19
9,000	8,998	44″	9,019	100″	21
10,000	10,000	53″	10,023	120″	23

[6] Wahrer gefundener Wert 15.8. Die Unstimmigkeit war vermutlich durch eine Unregelmäßigkeit der Bürette begründet, die an dieser Stelle nachweisbar war.

lum-, bzw. Benetzungsunterschiede (b_A) angegeben, die durch alleinige Wirkung der verschiedenen Ablaufzeiten unter Einhaltung gleicher Wartezeit auftreten.

In Tabelle 2 sind die Nachläufe (Benetzungsverminderungen b_N) nach verschiedenen Wartezeiten in Kubikmillimetern angegeben, im Kurvenbild wird der Zusammenhang mit der Wartezeit graphisch dargestellt. Aus Tabelle und Kurvenbild gehen die eigenartigen Gesetzmäßigkeiten der Nachlauferscheinungen und die Wirkungen verschiedener Ablaufzeit anschaulich hervor.

Tabelle 2.

Nachlaufwerte b_N in einer 10-ccm-Bürette in Kubikmillimetern bei Ablaufzeit t = 120 Sek. (Skalenlänge 482 mm, 20°.)

Wartezeit, Minuten	Bei Entleerung der Bürette von der Marke 0,000 bis zur Marke									
	1.000	2,000	3,000	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000	9,000	10,000
½	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1	1,0	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	2,8	1,5	1,0	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1
3	3,5	2,5	1,7	1,1	0,8	0,6	0,5	0,5	0,4	0,3
4	3,8	3,1	2,3	1,7	1,2	0,9	0,8	0,7	0,6	0,4
5	4,1	3,7	2,9	2,3	1,8	1,3	1,2	1,0	0,8	0,6
6	4,3	4,2	3,4	2,8	2,2	1,8	1,5	1,3	1,1	0,8
7	4,5	4,7	3,9	3,3	2,8	2,3	1,9	1,6	1,4	1,0
8	4,6	5,0	4,3	3,8	3,4	2,8	2,3	2,0	1,7	1,3
9	4,7	5,3	4,7	4,2	4,0	3,3	2,7	2,4	2,0	1,7
10	4,8	5,6	5,0	4,7	4,6	4,0	3,4	2,9	2,5	2,1
12	5,0	6,0	5,5	5,4	5,7	5,5	4,8	4,3	3,8	3,2
14	5,1	6,3	6,0	6,0	6,5	6,7	6,1	5,9	5,3	4,5
16	5,2	6,4	6,4	6,6	7,3	7,6	7,3	7,3	6,8	6,5
18	5,3	6,5	6,8	7,2	7,9	8,4	8,3	8,5	8,1	8,1
20	5,3	6,6	7,1	7,7	8,5	9,0	9,1	9,4	9,1	9,4
22	5,4	6,7	7,3	8,1	8,9	9,5	9,8	10,2	10,1	10,7
24	5,5	6,7	7,5	8,4	9,2	10,0	10,3	10,8	11,0	11,7
26	5,5	6,8	7,7	8,6	9,5	10,3	10,8	11,4	11,8	12,5
28	5,6	6,9	7,8	8,8	9,8	10,5	11,2	11,8	12,4	13,4
30	5,7	7,0	8,0	8,9	10,0	10,7	11,6	12,2	13,1	14,2
45	6,1	7,4	8,6	9,8	11,0	12,1	13,3	14,7	16,0	17,4
60	6,3	7,6	9,0	10,4	11,8	13,1	14,7	16,3	18,1	19,9
Zeit des stärksten Nachlaufs in Minuten	1—2	2—3	2½—3½	4—5	7—8	9—11	10—12	12—14	13—15	15—17

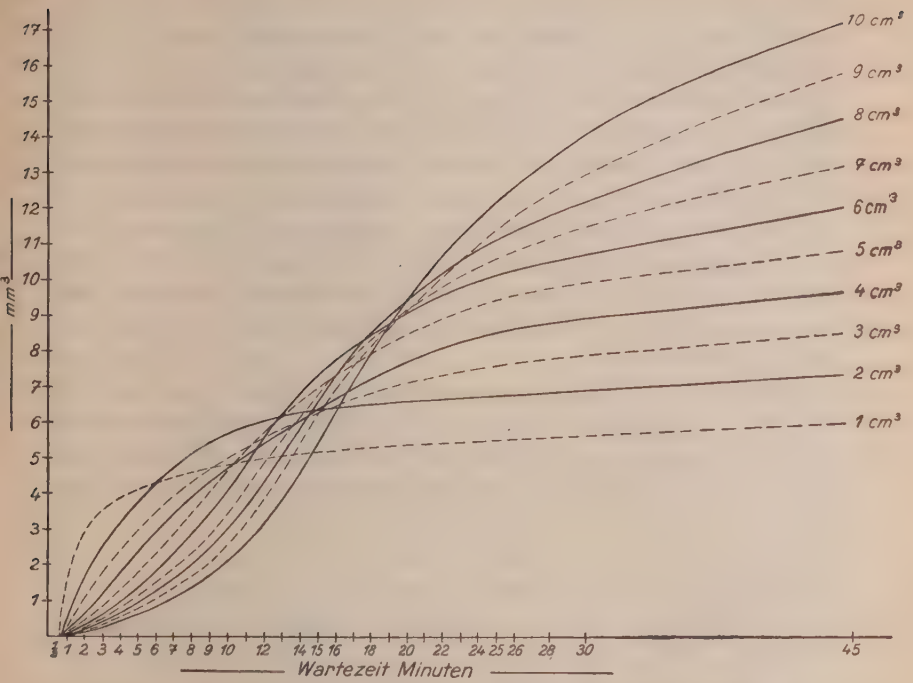


Abb. 1. Nachlaufwerte zu verschiedenen Wartezeiten nach Tabelle 2.

Aus Tabelle 1 ist zunächst die vollständigere Entleerung mit geringerem Benetzungsrückstand infolge der längeren Ablaufzeit ersichtlich. Die Entleerung geht aber im oberen Teil der Bürette, wie ebenfalls Tabelle 1 zeigt, rascher vor sich als im unteren. Demnach muß in den oberen Teilabschnitten mehr Benetzung zurückbleiben. Wie schon LINDNER und HASLWANTER zeigten, setzt nun der Nachlauf nicht sofort nach der Entleerung ein, die Zwischenzeit ist umso länger, je langsamer entleert wurde, das heißt, je weniger Benetzung zurückblieb. Wird nur ein oberer Teil der Bürette entleert, so muß demnach der Nachlauf wegen der stärkeren Benetzung, zugleich aber auch wegen des geringeren Abstandes der Benetzung vom Meniskus rascher zur Geltung kommen und beendet sein, als bei vollständiger Entleerung. So steigt, die rasch eintretende Nachlauferscheinung zum Ausdruck bringend, die

Kurve für den Abschnitt 0,000 bis 1,000[7] oder 2,000 ccm sofort steil an und verflacht nach ein paar Minuten. Die Kurve für den Abschnitt 0,000 bis 10,000 ccm erhebt sich dagegen erst nach 4 bis 5 Minuten merklich von der Abszisse, steigt zwischen 16 und 20 Minuten Wartezeit am steilsten an und verflacht erst nach einer halben Stunde allmählich. Es ist daher, wenn die Analyse eine Ablesung sofort nach Entnahme der Flüssigkeit nicht erlaubt, berechtigt, im Sinne der Einführung LINDNERS die Ablesung über den Zeitpunkt des stärksten Nachlaufes hinaus zu verlegen. Die übrigen Kurven zeigen den regelmäßigen Übergang zwischen den beiden angeführten Fällen mit zunehmender Größe der entleerten Bürettenabschnitte.

Aus Tabelle 1 (Werte b_A) und Tabelle 2 (Werte b_N) ergeben sich die Messungsfehler $f = b_A + b_N$ nach Seite 234, die für die hier untersuchte oder für eine gleichgeformte Bürette die Abweichungen wiedergeben, welche bei Messungen mit einer Ablauf-

Tabelle 3.

Messungsfehler bei einer 10-ccm-Bürette bei einer Ablaufzeit von 120 Sek. und bei verschiedenen Wartezeiten in Kubikmillimetern.
(Skalenlänge 482 mm, 20°.)

Marke	Wartezeit in Minuten							
	1/2	2	5	10	15	20	25	30
1,000	1	4	5	6	6	6	7	7
2,000	5	7	9	11	11	12	12	12
3,000	8	9	11	13	14	15	16	16
4,000	11	12	13	16	17	19	20	20
5,000	13	14	15	18	20	21	22	23
6,000	15	15	16	19	22	24	25	26
7,000	17	17	18	20	24	26	28	29
8,000	19	19	20	22	26	28	30	31
9,000	21	21	22	23	27	30	32	34
10,000	23	23	24	25	29	32	35	37

[7] Der Kurve für die Entleerung von 0,000 bis 1,000 haften gewisse Unsicherheiten an, welche in der außerordentlich kurzen Entleerungszeit und hohen Temperaturempfindlichkeit der Nachlaufmessungen begründet sind, letzteres wegen des großen in der Bürette verbleibenden Flüssigkeitsrestes.

zeit von zwei Minuten und bei Ablesungen nach verschiedenen Wartezeiten auftreten, und zwar im Vergleich zu Messungen, die im Sinne der normierten Eichvorschriften ausgeführt werden. Diese Korrekturgrößen, zusammengestellt in Tabelle 3, würden, von Temperaturkorrekturen abgesehen, im Falle einer vorschriftsmäßig und fehlerfrei geteilten Bürette unmittelbar die richtigen Volumina der entnommenen Flüssigkeit liefern.

Die Zahlen der Tabelle haben als Messungsfehler durchwegs positive Vorzeichen, die tatsächlich entnommenen Flüssigkeitsvolumina sind um die Beträge der Tabelle größer als die abgelesenen. Negative Fehler würden sich bei kurzen Ablaufzeiten unter 53 Sekunden und kurzen Wartezeiten ergeben.

Wird der Gehalt einer Titerflüssigkeit nach dem Vorgang Lindners unter den obigen Bedingungen der Messung: Verwendung von 10 ccm Titrierflüssigkeit, Ablaufzeit von zwei Minuten, Ablesung der Bürette 30 Minuten nach Beginn des Entleerens (28 Minuten Wartezeit), bestimmt, und faßt die Bürette genau 10 ccm im Sinne der amtlichen Eichung, so ist der für ein Liter berechnete Äquivalentgehalt in Wahrheit in 1003,6 ccm enthalten. Der wahre Titer könnte mit Hilfe dieser Zahl berechnet werden. Die Umrechnung erübrigt sich, wenn für folgende Titrationen die gleiche Flüssigkeitsmenge unter gleichen Voraussetzungen entnommen und gemessen wird. Handelt es sich dagegen um die Verwendung kleinerer Mengen Flüssigkeit, z. B. von Salzsäure bei der Kohlensäuretitration, so tritt die in der Einleitung aufgeworfene Frage auf, wie diese Messung mit jener bei der Titerstellung in Übereinstimmung zu bringen ist. Wurden bei der Titerstellung 10 ccm abgelesen, aber in Wahrheit 10,036 ccm entnommen, so muß bei Aufwendung von beispielsweise 5 ccm die Ablesung offenbar so vorgenommen werden, daß den abgelesenen 5,000 ccm in Wahrheit 5,018 ccm entsprechen. Dies ist nach Tabelle 3 der Fall, wenn man 11 Minuten nach Beginn des Ablaufes (Wartezeit 10 Minuten) abliest. Ähnlich lassen sich die richtigen Ablesezeiten für alle Bürettenabschnitte durch einfache Interpolierung der Tabelle entnehmen. Wurde die Ablesung zu einer anderen Zeit vorgenommen, so geht aus der Tabelle auch die erforderliche Korrektur hervor. In der folgenden Zusammenstellung, Tabelle 4, sind in der ersten Zeile die Teilentleerungen in ganzen Kubikzenti-

metern und in Zeile 2 die mit der Titerstellung übereinstimmenden Ablesezeiten (von Beginn der Entleerung an gerechnet) enthalten, während die dritte und vierte Zeile die Abweichungen angeben, welche bei einer Ablesung auftreten, die 20, bzw. 30 Minuten nach Beginn der Entleerung vorgenommen wird.

Tabelle 4.

„Übereinstimmende" Ablesezeiten und Ablesungskorrekturen.

Flüssigkeitsmenge in ccm		1,000	2,000	3,000	4,000	5,000	6,000	7,000	8,000	9,000	10,000
Richtige Ablesezeit in Minuten		$1^1/_2$—2	$2^1/_2$—3	5—6	$7^1/_2$—8	11	15	19	$22^1/_2$	27	30
Messungsfehler in cmm bei Ablesezeit	20′	−3	−4	−4	−4	−3	−2	−1	+1	+3	+5
	30′	−3	−5	−5	−6	−5	−4	−3	−2	−1	0

Schlußfolgerungen.

Die Schlußfolgerungen bilden, wie beabsichtigt, eine Ergänzung zu den Ergebnissen von LINDNER und HASLWANTER. Sie sind wie diese nicht nur für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, sondern im allgemeinen für die Maßanalyse von Bedeutung. Betont sei nochmals, daß es sich im Sinne der Untersuchungen um Wirkungen handelt, die, abgesehen von Ungenauigkeiten der Teilung, von Einflüssen der Temperatur oder Verunreinigungen der Bürette allein durch Abweichungen in der Ablauf- und Nachlaufzeit zustandekommen und in extremen Fällen recht beträchtliche Werte annehmen können.

Die Fehler, welche durch Überschreitung der Ablaufzeit bis zur Dauer von zwei Minuten zustandekommen (Werte b_A in Tabelle 1) sind im mittleren Teil der Bürette am größten und steigen auf fast + 0,3% der entnommenen Flüssigkeitsmenge an. Unterschreitung der Ablaufdauer würde entsprechende negative Abweichungen verursachen.

Die Abweichungen in den Messungen im Vergleich zur Eichung

nehmen mit zunehmender Wartezeit infolge des Nachlaufes (Werte b_N der Tabelle 2) zu, bei kleinen Flüssigkeitsmengen rasch, bei größeren erst nach längerer Zeit und allmählich verlaufend. Diese Gesamtfehler steigen zufolge Tabelle 3 nach 30 Minuten Dauer auf 0,7% bei Entnahme von 1 ccm, auf 0,4% bei Entnahme von 10 ccm (bezogen auf die entnommene Flüssigkeitsmenge) an, sie liegen also bei kleineren Flüssigkeitsmengen höher als bei größeren. (Ein negativer Fehler durch die Gesamtwirkung würde natürlich neben kurzer Ablaufdauer auch verhältnismäßig kurze Wartezeiten voraussetzen.)

Wird eine amtlich geeichte Bürette (Ablaufzeit rund 50 Sekunden, Wartezeit 30 Sekunden) bei einer Titration, insbesondere bei einer Titerstellung unter Einhaltung einer anderen Ablaufzeit verwendet, so gehören zu kleineren Flüssigkeitsentnahmen, trotz Verwendung der gleichen Ablaufspitze, verschiedene Wartezeiten, welche mit der ersten Titration übereinstimmende Ablesungen ergeben. Würden zum Beispiel 10,000 ccm mit 30 Minuten Wartezeit abgemessen, so sind die zugehörigen Ablesezeiten für kleinere Flüssigkeitsmengen nach Tabelle 4 zu wählen und die von Lindner allgemein eingeführte Ablesezeit von 20 Minuten (gezählt vom Beginn der Entleerung an) treffen richtig zu bei rund 7 ccm; bei 3 ccm und 20 Minuten Wartezeit ist das entnommene Flüssigkeitsvolumen um 4 cmm, das ist um 0,13% zu hoch. (Der Fehler wirkt sich allerdings bei der Kohlenstoffbestimmung nicht in diesem Maße aus, weil der Berechnung des Gehaltes die Differenz $10{,}0 - 3{,}0 = 7{,}0$ ccm zugrundegelegt wird.)

Die verhältnismäßig verwickelten Beziehungen, die unter den angenommenen Voraussetzungen der Messungen zustandekommen und die sehr anschaulich im Kurvenbild auf Seite 239 zur Geltung kommen, treten im übrigen beim angenommenen Vorgang nicht so einseitig hervor, wie es die Darstellung erscheinen läßt. Dies ist der Fall, weil die genaue vorschriftsmäßige Entnahme der Flüssigkeit mit der durch die Ablaufspitze geregelten Geschwindigkeit bei der praktischen Titration an sich nicht genau eingehalten werden kann, die verlängerte Ablaufzeit aber einen starken Einfluß auf die zurückbleibende Benetzung äußert. Der Fehler, der hiebei in der Größe b_A unterläuft, kann aber wegen seines unbekannten

Wertes weder durch Änderung der Wartezeit, noch durch Anbringung einer Korrektur ausgeglichen werden.

Die Werte der Tabelle 4 ermöglichen immerhin eine bessere Einhaltung der richtigen Wartezeit bei der Kohlenstoffbestimmung nach LINDNER nach Maßgabe der entnommenen Flüssigkeitsmenge.

Im ganzen zeigt sich, wie schon in den Versuchen von LINDNER und HASLWANTER, daß die untersuchten Einflüsse auf Messungen in der Maßanalyse eine recht bedeutsame Rolle spielen. Eine allgemeine Verminderung der Fehler kann, wie es im Vorgang LINDNERS liegt, durch Einhaltung längerer Ablaufzeiten, wegen der Verminderung der zurückbleibenden Benetzung und des Nachlaufs erreicht werden. Die Wirkungen sind bei zwei Minuten Ablaufzeit gegenüber jenen bei der vorschriftsmäßigen Eichung auf etwa $^1/_3$ heruntergesetzt[8]. Mit Rücksicht auf diesen Umstand müßte im Interesse genauer Messungen die Eichung der Büretten mit entsprechend längerer Ablaufzeit empfohlen werden, die Einführung würde jedoch, wie ebenfalls schon LINDNER und HASLWANTER hervorgehoben haben, den Bedürfnissen des praktischen Analytikers widersprechen, dem es auf rasche Durchführung der Analyse ankommt.

[8] Vergleiche LINDNER und HASLWANTER, Tabelle 2, wonach die Nachläufe bei 40 bis 60 Sekunden Ablaufzeit nach 30 bzw. 28 Minuten Wartezeit den 2- bis 3fachen Wert von jenen bei 2 Minuten Ablaufzeit aufweisen.

The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. III. Copper Salts.[1]

By

Burris Cunningham, Mary MacIntyre and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 26. September 1936.)

Copper salts of amino acids are used in the separation of these acids from protein hydrolysates and other materials of biological origin[2]. For this reason their microscopy is of somewhat greater importance than that of many other amino acid compounds[3]. This paper, which is a continuation of the development of a systematic microscopy of the amino acids[4], reports a reasonably complete study of the form and of certain readily determined optical properties of the copper salts belonging to this series.

No attempt has been made to completely study the crystallography of the salts. It was tried rather to include only those optical properties of the crystals which are easily determined and therefore available for the rapid identification of the derivative in question. N_1 and N_2 refer to the refractive indices measured in two extinction positions 90° apart. In general, N_1 refers to the refractive index obtained when the plane of vibration of the

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California. We are indebted to the Cyrus M. Warren Fund of the American Academy of Arts and Sciences for the loan of a petrographic microscope.

[2] S. B. Schryver and H. W. Buston, Proc. Roy. Soc. London, **99 B**, 476 (1926); M. A. B. Brazier, Biochem. Journ. **24**, 1188 (1930).

[3] See O. Werner, Mikrochemie **1**, 33 (1923).

[4] B. Bullock and P. L. Kirk, Mikrochemie **18**, 129 (1935); B. L. Crosby and P. L. Kirk, Mikrochemie **18**, 137 (1935).

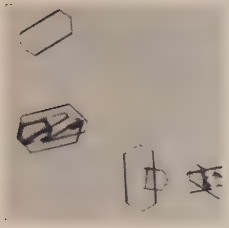
polarized light is parallel to the long direction (edge, diagonal) of the crystal. In a specimen with no outstanding direction the indices are arbitrarily assigned. The refractive indices were determined by the immersion method, using recognized standard refractive index liquids, previously calibrated with an Abbe refractometer. Unless otherwise stated, the indices are accurate within $\pm$ 0.004. The sign of elongation is listed positive when the slow ray vibrates approximately parallel to the long direction of the crystal.

The copper salts were usually prepared on the microscope slide by addition of solid cupric acetate to drops of solutions of the amino acids. In most cases it was sufficient to prepare a saturated solution of the amino acid at room temperature. The drop of the solution was warmed, a small amount of solid crystalline copper acetate was added, and the solution was then allowed to cool to room temperature. Usually it proved to be advantageous to place a cover glass on the drop as soon as well formed crystals had started to appear. The preparations were not recrystallized except in cases where larger crystals were required for the determination of refractive indices. Details on the preparation of the copper salts will be mentioned in connection with their description.

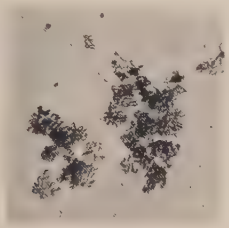
In the case of many acids more than one variety of crystals of their copper salts were observed. Generally two or more different forms appeared in the same preparation. Aside from the possibility of the formation of different hydrates, this phenomenon is probably due to the fact that the conditions of crystallization differ from point to point in a small volume of unstirred solution evaporating on a warm slide. In some cases, two varieties of crystals have been photographed, and in all cases at least one variety has been investigated for its optical characteristics.

Alanine, aspartic acid, cystine, glycine, isoleucine, leucine, lysine, methionine, norleucine, norvaline, phenylalanine, serine, valine, and α-amino-n-valeric acid formed crystalline copper salts suitable for optical examination. The majority of these salts crystallized in thin, bluish plates; a few of them formed needles. A more detailed description and crystallographic data are given in the compilation below.

B. Cunningham, M. MacIntyre and **P. L. Kirk**, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. III. Copper Salts.



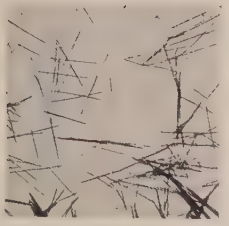
1



2

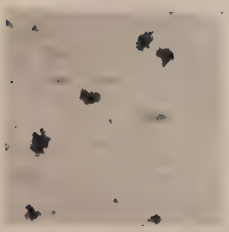
3

4

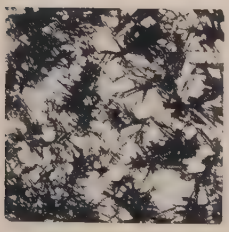


5

6



7



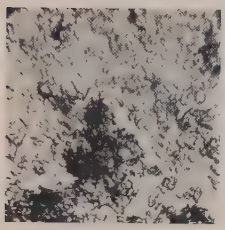
8

9

Copper Salts of Amino Acids; Magnifications 110 to 165 ×.
1 Alanine, 2 α-Amino-n-Valeric Acid, 3 Aspartic Acid, 4 Cystine, 5 Glycine, 6 Isoleucine, 7 Leucine, 8 Lysine, 9 Methionine.

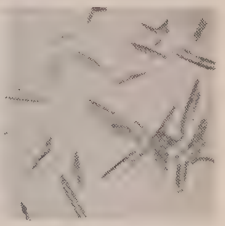
Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

B. Cunningham, M. MacIntyre and **P. L. Kirk**, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. III. Copper Salts.

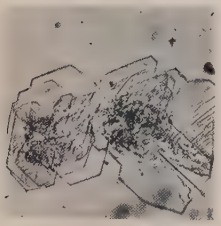


1

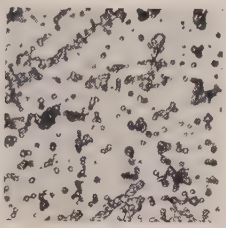
2



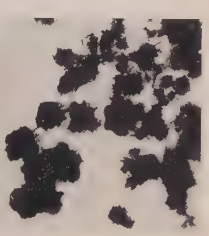
3



4



5



6

7

Copper Salts of Amino Acids; Magnifications 110 to 165 ×.
1 Norleucine, 2 Norvaline, 3 Phenylalanine, 4 Serine, 5 Tryptophane, 6 Valine, 7 Valine.

Verlag **Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.**

Synthetic products were used in the cases of glycine, methionine, and α-amino-n-valeric acid. The last named acid is not known to exist naturally. All of the other amino acids listed above were used as the naturally occurring variety.

Hydroxyvaline was not available for study; however, it is known to form a copper salt. Tryptophane yielded crystalline aggregates which were unsuitable for optical examination, but sufficiently characteristic to be of some value for identification purposes. Attempts to prepare copper salts of arginine, di-brom-tyrosine, di-iodotyrosine, glutamic acid, histidine, hydroxyproline, isoserine, proline, and tyrosine were unsuccessful.

Description of the Copper Salts.

Alanine. Two types of crystals were observed with the copper salt.

a. Violet, prismatic forms (Plate I, Fig. 1). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). Recrystallization usually gave

b. coarse, violet needles with obliquely truncated ends, often arranged in a radial cluster. Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). N_1 1.527, N_2 1.630.

Aspartic acid. The copper salt crystallized in small fine needles, appearing in sheaves (Plate I, Fig. 3). Anisotropic, parallel extinction. elongation (+). N_1 1.538, N_2 1.522.

Cystine. Solid cystine was added to a drop of a solution of 7 g. of copper acetate in 100 ml. of water. The copper salt crystallized after standing about 3 hours at room temperature. Two types of crystals were observed.

a. With the above procedure a few yellowish, isotropic crystals slowly formed, usually starting from a cystine crystal. These were rectangular and considerably elongated.

b. The second variety of crystals occasionally crystallized on standing for some hours, from the edge of the drop as closely packed sheaves of thin, yellow-green, fibrous needles (Plate I, Fig. 4). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—).

Neither form was suitable for the determination of the refractive index.

Glycine. The copper salt was quite insoluble. It was best prepared by introducing solid glycine into a drop of a solution of 7 g. of copper acetate in 100 ml. water. The precipitation was carried out at room temperature (25° C), except that the drop of reagent was warmed before adding the glycine.

The copper salt formed fine, blue needles with little tendency toward aggregation (Plate I, Fig. 5). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). N_1 1.589, N_2 1.652.

Isoleucine. The copper salt formed blue, diamond shaped plates exhibiting a tendency to occur in irregular piles (Plate I, Fig. 6). Anisotropic, extinction parallel to diagonal, elongation (—). N_1 1.534, N_2 1.547.

Leucine. The copper salt was relatively insoluble and was best prepared by the addition of solid copper acetate to approximately 1% solutions of leucine. Yielded compact aggregates of very small anisotropic, bluish plates (Plate I, Fig. 7). N_1 1.564, N_2 1.612.

Lysine. The crystals of the copper salt have been observed in two crystal forms.

a. The addition of copper acetate to the warm solution of the acid usually resulted in the formation of very fine yellow needles, crystallizing in a compact mass, forming a cone or a flattened dome. Anisotropic, parallel extinction, elongation (—).

Recrystallization of the salt presented difficulties. Heating with a large drop of water, and cooling, sometimes yielded

b. light blue, prismatic crystals (Plate I, Fig. 8). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—).

Methionine. Two types of crystals of the copper salt were observed.

a. Flat, bluish needles. Anisotropic, parallel extinction, elongation (—).

b. Roughly rectangular, blue plates (Plate I, Fig. 9). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). N_1 1.572, N_2 1.630.

Norleucine. Two crystal forms of the copper salt were observed.

a. Small, bluish, irregular, slightly elongated plates appeared first, after the addition of the reagent. Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). On standing about a half hour, these forms developed into

b. small, blue, diamond shaped plates (Plate II, Fig. 1). Anisotropic, extinction parallel to long diagonal, elongation (—). N_1 1.541, N_2 1.552.

Norvaline. The copper salt formed bluish, elongated, six-sided plates (Plate II, Fig. 2). Anisotropic, oblique extinction at 29°, elongation (+). N_1 1.570, N_2 1.534.

Phenylalanine. The copper salt occurred in flat, blue, pointed needles, somewhat resembling spear heads, and having some tendency to occur in radial clusters (Plate II, Fig. 3). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). N_1 1.599, N_2 1.612.

Serine. The copper salt formed bluish plates which gave the appearance of hexagons, and had a tendency to occur in clusters (Plate II, Fig. 4). Anisotropic, extinction parallel to diagonal. N_1 1.536, N_2 1.599.

Tryptophane. The copper salt was found unsuitable for crystallographic examination (Plate II, Fig. 5).

Valine. Two types of crystals were observed with the copper salt.

a. Compact clusters of thin, blue, elongated irregular plates (Plate II, Fig. 6). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). N_1 1.534, N_2 1.555.

b. Large, thin, violet, diamond shaped plates (Plate II, Fig. 7). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—).

α-Amino-n-valeric acid. Small bluish, elongated ragged plates in closely packed rossettes (Plate I, Fig. 2). Anisotropic, parallel extinction, elongation (—). N_1 1.530, N_2 1.542.

It is apparent that many of the copper salts are not entirely satisfactory for the purpose of identification of particular amino acids. Some of the salts, however, yield quite characteristic crystals. The preparation of the salts is somewhat simpler than is frequently the case in the microscopy of organic compounds.

We are indebted to Mr. B. BULLOCK for assistance in the study of the optical properties of the crystal types.

Quantitative Drop Analysis. V. Determination of Iron in Simple and Biological Media.[1]

By

Paul L. Kirk and G. T. Bentley.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 19. August 1936.)

In biochemical investigations, iron is one of the most important of the metallic elements, due to its fundamental role in the transport and utilization of oxygen, in many animals and probably in plants. Pathologically, the determination of this element is indicative of the severity of the anemias. A method which would make possible its accurate determination in very small amounts of blood and other physiological materials should have many special applications for which only inadequate methods are at present available. This question has received much attention, and various methods have been described and used. The more prominent methods utilize: a. colorimetry, usually by the widely used ferric thiocyanate method[2], or by means of α,α'-bipyridyl[3], thioglycollic acid[4] and numerous other reagents[5]; b. titanometry[6]; c. oxidimetry, following a preliminary reduction[7].

---

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California. Acknowledgement is made the W.P.A. for assistance.

[2] R. P. Kennedy, J. Biol. Chem., **74**, 385 (1927); C. A. Elvehjem, ibid., **86**, 463 (1930); R. Stugart, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 390 (1931).

[3] R. Hill, Proc. Roy. Soc. Lond., **B 107**, 205 (1930); F. Feigl, P. Krumholz and H. Hamburg, Z. anal. Chem., **90**, 199 (1932); G. O. Kohler, C. A. Elvehjem and E. B. Hart, J. Biol. Chem., **113**, 49 (1936).

[4] E. Lyons, J. Amer. Chem. Soc., **49**, 1916 (1927).

[5] F. Reis and H. H. Chakmakjian, J. Biol. Chem., **92**, 59 (1931); L. Lorber, Biochem. Z., **181**, 391 (1927).

[6] L. Pincussen and W. Roman, Biochem. Z., **231**, 54 (1931); W. D. MacFarlane, Biochem. J., **26**, 1034 (1932).

[7] J. Knop and O. Kubelkova, Z. anal. Chem., **100**, 161 (1935); C. J. van Nieuwenburg and H. B. Blumendal, Mikrochemie, **18**, 39 (1935); M. M. Murray, Biochem. J., **18**, 852 (1924).

Without doubt, all of these general methods are valuable in certain instance, though small amounts of iron have not been so widely determined by method c. as by other procedures. Colorimetry has many disadvantages, notably that the most sensitive method (thiocyanate), is most disturbed by presence of interfering substances [8] and is subject to spontaneous reduction [9, 10]. Titanometry is more successful in precise analysis for minute traces of iron [10, 11], but the reagent is difficult to store, requires very frequent standardization, and is not easily applicable in routine work. Oxidimetry following reduction has not been so satisfactory in general use, due to the difficulty of manipulation of the reduction method with small amounts, e.g., the Jones reductor is not directly applicable. Also, the danger of air oxidation of the ferrous salt is considerable. The difficulties inherent in the reduction have been partially eliminated by the use of liquid amalgam, as in the investigations of K. Someya [12], and others.

In accordance with the stated purpose of this series of drop scale analytical investigations, i.e., to develop general methods of analysis for a few gammas of the constituent, using a standardized technique previously described [13], careful consideration was given the various procedures to determine which could be most advantageously used with this technique. Despite the apparent difficulties of method c., this general procedure seemed to be most readily adaptable to the standardized drop analysis technique. The present method, described in this paper, should be especially useful in determining blood iron in finger blood and in small animals including invertebrates, marine forms, etc., i.e., wherever a small liquid sample containing a moderate concentration of iron must be analysed. It substitutes in no way for the more rigorous requirements met in the determination of serum iron, a matter which has been previously investigated in this laboratory [10].

[8] A. v. Hedenstrom and E. Kunau, Z. anal. Chem., **91**, 17 (1932); H. A. Daniel and H. J. Harper, J. Assoc. Official Agr. Chem., **17**, 286 (1934); C. V. Smythe and C. L. A. Schmidt, J. Biol. Chem., **88**, 241 (1930).

[9] G. Nachtigall and M. Bayer, Arch. f. Hygiene, **100**, 35 (1928).

[10] J. Dubnoff and P. L. Kirk, Mikrochemie, **19**, 194 (1936).

[11] W. D. MacFarlane, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **8**, 124 (1936).

[12] Z. anorg. allgem. Chem., **145**, 168 (1925).

[13] P. L. Kirk, Mikrochemie, **14**, 1 (1933).

The method here described depends fundamentally on the reduction of iron in a known volume of solution, with liquid cadmium amalgam [12], the removal of an aliquot, which is immediately oxidized with a measured excess of standard ceric sulfate solution, and the back-titration of the excess of the latter reagent with standard ferrous ammonium sulfate solution, using phenanthroline-ferrous sulfate as indicator.

The method is rapid, uses no reagents that are highly unstable or expensive, and can be readily adapted to different types of biological and general materials. It has been used to determine amounts of iron from about 2 to 15 γ. In common with all oxidation and reduction methods for iron, there is no favorable factor involved in this method, since only one equivalent of oxidizing or reducing agent is used per mol of iron. This, in conjunction with the relatively high atomic weight of iron, definitely limits the accuracy in the lower range of the method.

Experimental Part.

Apparatus:—

The apparatus used was chiefly that already described by P. L. Kirk [13]. Some additional equipment was necessary. A small electric muffle furnace with inside diameter of about 2 inches and 4 inches in depth was used for ashing. This was readily constructed by wrapping a porcelain cup of the proper dimensions with Chromel A resistance wire, embedding this in insulating material and surrounding the whole with an iron or brass pipe. With proper external resistances, such a furnace could be used for the production of any desired temperature up to about 1000° C.

The ferric ion was reduced in a micro reductor, shown in Fig. 1. It was essentially a volumetric flask of either 0.1 or 0.2 ml. capacity, constructed from a heavy walled 2 mm. bore capillary tube, and carrying a ground stopper made from glass rod.

A highly advantageous type of titration vessel which has not hitherto been described has been used in this investigation. It consisted of a thick porcelain dish, shown in cross section in Fig. 2, about 3 cm. in outside diameter, and with a capacity of about 1 ml. The shape was such that the inside had a regular curvature, while

the bottom was flattened. This facilitated drop scale titration without sacrificing stability of the dish.

Reagents:—

1. 5 percent sulfuric acid, free from iron.

2. 3 percent cadmium amalgam, made by dissolving 3 g. of pure cadmium in 100 g of mercury. This reagent should be kept in a deep, narrow vessel, such as a test tube, and tightly stoppered to prevent air oxidation.

Fig. 1. Reductor, Actual Size.

Fig. 2. Titration Dish, Actual Size.

3. Standard ceric sulfate solution, about 0.01 N, made according to the instructions of H. H. WILLARD and P. YOUNG[14]. This reagent must not contact organic matter such as cork or rubber stoppers.

4. Standard ferrous-ammonium sulfate (Mohr salt) solution, approximately 0.01 N. The main stock solution is made about 0.1 N in sulfuric acid, and is stored under illuminating or other inert gas. The solution, in contact with air, is stable for at least a week, but should be standardized frequently. This is most conveniently done by titration of a standard ceric sulfate stock solution, which has been standardized against pure potassium ferrocyanide. This is convenient because of the almost indefinite stability of ceric sulfate stored in glass.

---

[14] J. Amer. Chem. Soc., **51**, 149 (1929).

5. Phenanthroline-ferrous sulfate solution, about 0.0025 M, used as indicator [15].

6. Sodium hypochlorite solution, free from iron. This reagent is desirable but not necessary. It may be purchased commercially, or made by electrolysis of a sodium chloride solution.

Procedure:—

Simple iron solutions and solutions of ash were pipetted into the reductor described, and made distinctly acid. The former were so acidified that the final solutions after dilution to volume were about 0.1 N in hydrogen ion. Ash solutions required a higher acid concentration due to the acid neutralization by the ash. In these cases, from 40 to 75 λ of 5 percent sulfuric acid were added. While the acidity was not critical, it was essential that the solution be maintained definitely acid during the reduction. Otherwise, a turbidity appeared, and high results were obtained, apparently due to the formation of mercurous compounds. The acidified solution was made up to volume and about 30 λ of 3 percent cadmium amalgam added. The reductor was stoppered and shaken at intervals, or continuously for about 10 minutes. Longer shaking was not harmful, but sufficient time for complete reduction of the iron was necessary.

At the end of the reduction period and before opening the reductor, a measured excess of approximately 0.01 N ceric sulfate solution was pipetted into a porcelain titration dish, and a small approximately constant amount of phenanthroline introduced. The ceric sulfate solution was approximately twice the necessary amount to oxidize the iron in the sample. The dish was placed on the titration table, and the thread stirrer started. A large aliquot of the reduced solution was removed from the reductor by means of an accurate capillary pipette and measured into the ceric sulfate. The capillary burette was filled with standard ferrous-ammonium sulfate solution, about 0.01 N, and the excess ceric sulfate was titrated to the appearance of a permanent reddish tint in the solution.

---

[15] G. H. Walden, Jr., L. P. Hammett and R. P. Chapman, J. Amer. Soc., **55**, 2649 (1933).

A blank value was determined by direct titration of the same amount of the ceric sulfate with standard ferrous-ammonium sulfate solution. The difference between the blank titration and that after addition of the reduced iron solution, multiplied by the normality of the ferrous-ammonium sulfate solution yielded the number of micro-equivalents of iron in the aliquot. This was multiplied by the ratio of the volume of the reductor to that of the aliquot and by the atomic weight of iron, to calculate the number of gammas of iron in the sample. It was not necessary that the exact strength or amount of the ceric sulfate solution be known, but only that it be the same in the determination and the blank.

Biological materials were ashed before reduction of the iron. The ashing was performed in a small platinum crucible, 8 mm. deep and 12 mm. top diameter, which was heated in the micro-muffle furnace. The iron content of blood is so high that a five-fold dilution was used so that a convenient size of sample contained from 3 to 15 γ of iron. It was found advantageous to add some sodium hypochlorite solution to the water used for the dilution. This had the effect of dissolving any clot fragments, and assisted in the ashing. The measured sample of diluted blood was dried carefully over a micro hot plate, an operation requiring about 2 minutes. It was then placed in the furnace which was held at a temperature just below visible redness, and the ashing continued for about 10 minutes, after which a clean white ash was obtained.

The ash was dissolved in the acid used for acidification, and transferred with careful washing into a reductor, by use of a capillary pipette. After making the solution to volume (0.2 ml.) the reduction and determination were performed as described for simple iron solutions.

It was found important to avoid too high a temperature or too long a time of heating to prevent the formation of an insoluble form of ferric oxide. In such cases, where part of the ash remained undissolved in the 5 percent sulfuric acid, the acid extract was removed as completely as possible with the use of a pipette. Then the crucible containing the moist insoluble residue was heated over the micro hot plate until sulfuric anhydride fumes appeared. After this treatment the residue was readily dissolved by rinsing with

dilute acid and water. The removal of most of the extract before heating is advisable to avoid the evaporation of the relatively large volume of liquid, an operation during which spattering is liable to occur.

Results:—

In order to test the reduction and titration methods, solutions of known iron content were analysed. These were made by dissolving weighed quantities of iron wire in hydrochloric acid and oxidizing to the ferric state. They were in all cases reduced in 0.1 ml. reductors, since only the pipette required rinsing. The results are shown in Table I. It is apparent that the results are as dependable as would be expected in view of the small amount of ceric sulfate consumed by so small amounts of iron. The time necessary to produce complete reduction was studied, and it was found that under the conditions used, 10 minutes was ample in all cases. Five minutes was adequate in some instances, but did not always give complete reduction.

Table I.

Analysis of Standard Iron Solutions.

Sample				
Volume λ	Iron content of solution mg./ml.	Iron present in sample γ	Iron found γ	Error %
41.20	0.200	8.24	8.00	— 2.6
			8.20	— 0.3
			8.24	0
			8.08	— 1.3
			8.09	— 1.2
74.03	0.200	14.81	14.80	0
			14.88	+ 0.3
			14.82	0
41.20	0.0996	4.11	4.24	+ 1.6
			4.31	+ 2.4
			4.26	+ 1.7
23.47	0.0996	2.35	2.33	— 0.6
			2.37	+ 0.4
			2.32	— 0.9

In studying the determination of iron in whole blood, a single large sample of ox blood was used in order that all results should

be comparable. Small quantities of blood such as would be obtained from the finger tip are analysed in exactly the same way, but such samples would indicate nothing regarding the accuracy of the method and are consequently not included. Since the iron in blood is sufficiently high that a sample in the proper range would have to be too small for accurate measurement, the blood was diluted five-fold. This served also to hemolyze the corpuscles and reduce the viscosity of the blood so that it could be readily pipetted.

Table II.

Iron in Whole Ox Blood.

Sample* λ	Iron found γ	Iron in original blood mg. %	Deviation from mean %
30.64	3.96	64.3	+ 3.0
	3.96	64.3	+ 3.0
	3.67	59.9	— 4.0
	3.80	62.0	— 0.7
	3.69	60.2	— 3.6
	3.98	64.9	+ 3.9
	3.77	61.5	— 1.5
48.50	6.04	62.3	— 0.2
	5.89	60.7	— 2.8
	5.95	61.3	— 1.8
	5.95	61.3	— 1.8
	6.05	62.4	— 0.1
(6.13 γ added)	12.05	61.0	— 2.3
	12.21	62.7	+ 0.4
	12.05	61.0	— 2.3
94.73	11.97	63.1	+ 1.0
	12.02	63.4	+ 1.5
	12.02	63.4	+ 1.5
	11.95	63.1	+ 1.0
	11.80	62.3	— 0.2
123.27	15.64	63.4	+ 1.5
	15.67	63.5	+ 1.7
	15.64	63.4	+ 1.5
	15.60	63.3	+ 1.4
		Mean 62.45	

* Original blood was diluted five fold before being sampled.

The results of a series of analyses of ox blood are reported in Table II. The precision of analysis is only slightly less than with simple iron solutions, a result which would be expected because of the additional operations of ashing and transferring. The accuracy is indicated by the agreement between the ranges, and by recovery of added iron. It was necessary to use 0.2 ml. reductors in this series in order to allow sufficient volume for rinsings.

Dry ashing is not considered as the most generally useful method of destroying organic material for iron analysis, but in the case of drop analysis, there is probably no better method. It is very rapid, requiring only about 10 minutes, at least when hypochlorite is added to the sample. The temperature used is so low that no danger of volatilization exists, and the character of the ash obtained when these conditions are adhered to is such that the subsequent treatment offers no special difficulties.

Ceric sulfate is without question the most advantageous oxidizing agent so far suggested for use with iron and many other oxidizable materials. It is especially adaptable for use in drop analysis methods because of its great stability and the extremely sharp and distinct end-point which it gives with phenanthroline-ferrous sulfate. The latter characteristic makes it possible to employ solutions of much greater dilution than is possible with any other reagent so far used in drop analysis procedures.

The method compares very favorably with any other method so far proposed for quantities of iron in the range reported. It has certainly as great accuracy and about the same precision as the best of the colorimetric methods, without the difficulties caused by interfering substances, fading, etc. Technically, it is probably simpler than any of the delicate titrimetric methods so far developed, and the rapidity and ease of operation are probably as great as in any other method. The chief disadvantage is the difficulty of application to samples of very low iron content, since the apparatus and technique are not adapted to use with large samples. It is probably applicable to nearly every case of biological analysis, with the exception of blood nonhemoglobin iron.

Summary.

A method for the volumetric determination of 2 to 15 γ of iron in small samples is described. It makes use of standardized drop analysis apparatus and technique throughout.

The method depends on reduction of iron in known volume with liquid cadmium amalgam, and the re-oxidation of the iron with ceric sulfate, the excess of which is determined by titration.

With simple solutions and blood, the mean error was about 1 to 2 percent, and the maximum error 4 percent.

Quantitative Drop Analysis. VI. Total Nitrogen by Diffusion.[1]

By

G. T. Bentley and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 19. August 1936.)

The determination of ammonia and urea by diffusion has been successfully accomplished by various investigators. With quantities of a few gammas of nitrogen in the sample, this technique has been applied by K. Linderstrøm-Lang and H. Holter[2], G. E. Gibbs and P. L. Kirk[3], and H. Borsook[4]. In the latter case, the ammonia was determined colorimetrically, by means of a spectrophotometer, instead of by titration. It was possible also to determine ammonia in a Kjeldahl digest by a similar procedure.

With the exception of the distillation method of P. L. Kirk[5], no simple, direct method for very minute amounts of total nitrogen has as yet been developed. The diffusion principle, originally perfected by E. J. Conway and A. Byrne[6], and used so widely by others[2, 3, 4, 7], in determining ammonia and urea, has a number of

---

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California. Acknowledgement is made the W.P.A. for assistance.

[2] Z. physiol. Chem. **220**, 5 (1933).

[3] Mikrochemie **16**, 25 (1934).

[4] J. Biol. Chem. **110**, 481 (1935).

[5] Mikrochemie **16**, 13 (1934).

[6] Biochem. J. **27**, 419 (1933); ibid. 430.

[7] F. Rappaport, and M. Gutmann, Klin. Woch. **14**, 1325 (1935).

important technical advantages over distillation or aeration. However, the types of diffusion cells in general use are not ideally adapted for handling Kjeldahl digests, due to the relatively large volume produced by the necessary dilution and the addition of caustic. A new type of diffusion cell was developed, which overcame these disadvantages in a simple manner, and made the determination of nitrogen on the drop scale relatively easy. In this paper are described the diffusion cell and its use in determining nitrogen in a Kjeldahl digest.

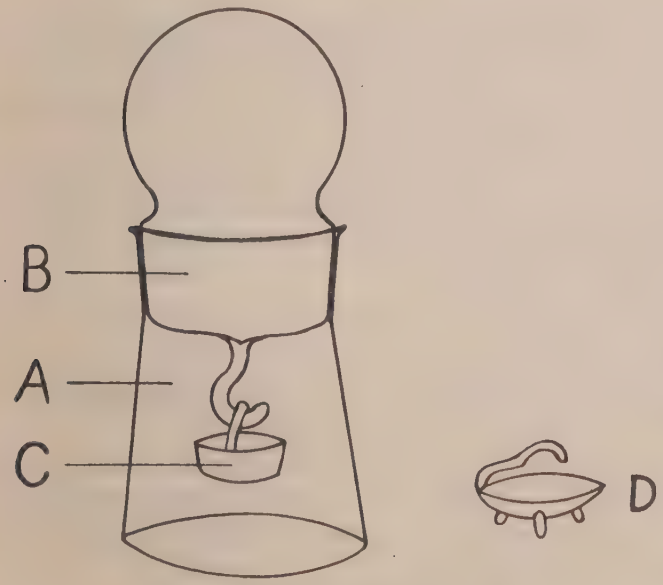


Fig. 1. Diffusion Cell, Actual Size.

Experimental Part.

Apparatus:—

The diffusion cell is shown in Figure 1. It consisted of a flat bottomed flask, A, somewhat similar in shape to an ERLENMEYER flask, and with a ground stopper of glass, 25 mm. in diameter. The total height of the flask was 45 mm. The ground stopper, B,

carried a hook on the bottom, on which was hung a cup, C, 12 mm. in diameter and about 5 mm. in depth. In addition, a second cup, D, was similarly constructed, but had three short glass legs 3 mm. long. The digestion vessel consisted of a bulb, 13 mm. in diameter blown on the end of 70 mm. of tubing, 7 mm. in diameter.

The remainder of the equipment consisted of the necessary capillary pipettes, a capillary burette of the universal type, and titration table, and a micro glass burner for digestion — all of which have been described by P. L. Kirk[8].

Solutions:—

The solutions necessary were practically the same as described by P. L. Kirk[5], but will be repeated for convenience.

1. Concentrated sulfuric acid, which had been redistilled in glass.

2. Dilute copper sulfate, made by dissolving C. P. copper sulfate in water to about a 0.1 percent solution. Other catalysts, such as mercury or selenium salts, may be used in corresponding quantities.

3. Superoxol or Perhydrol, diluted with 2 volumes of water before use.

4. Strong caustic solution, either 50 per cent or saturated solution of sodium hydroxide.

5. Approximately 0.025 N sulfuric acid, containing enough methyl red indicator to yield a distinct endpoint.

6. Approximately 0.025 N sodium hydroxide, accurately standardized.

Procedure:—

The sample, containing from 1 to 10 γ of nitrogen, was accurately measured with a capillary pipette into the digestion flask. To this were added 0.1 ml. of the strong sulfuric acid and a volume of copper sulfate solution approximately the same as the sample volume. The digestion was carried out by heating over a micro

[8] Mikrochemie **14**, 1 (1933).

glass burner until charring was complete, after which the digest was clarified by addition of about 30 λ of the dilute Superoxol. Heating was continued for about 2 minutes after the digest became clear. The general digestion procedure was almost identical with that previously described[5], except for the slight change in the design of the digestion flask.

A wad of cotton, wound on the end of a small glass rod, was dipped into the strong caustic and wiped around the interior of a clean, dry, diffusion flask, about 1 cm. above the bottom. This formed a ring, past which no sulfuric acid could creep without being neutralized. The digest was then transferred with rinsing to the bottom of the diffusion flask by means of a pipette of about 200 λ capacity. The total volume did not exceed about 1.5 ml., which formed a thin layer over the bottom of the flask.

On the cup, D, was placed sufficient strong caustic to render the digest solution basic, and the cup was laid aside. On the cup, C, was placed an accurately measured portion of the dilute sulfuric acid in sufficient quantity to provide approximately a 100 percent excess acid. The flask was warmed by immersing it in a bath of water at about 90 to 100° C., and the cup, D, was lowered into it with a glass hook in such a way that the caustic did not mix with the digest. Immediately, the stopper, B, carrying the cup, C, was placed and sealed with stopcock lubricant. The cell was then dipped into a beaker of cold water far enough to just cover the liquid layer in the bottom, the cooling causing a slight vacuum which kept the cell well sealed. The contents of cup, D, were then spilled by tipping, without disturbing the acid in C. While cooling the bottom of the cell in the cold water the caustic was mixed by swirling, and the cell placed in an oven at about 50° C. On standing for about 2 hours, the ammonia was completely diffused into the dilute acid. The stopper was withdrawn and the cup, C, placed on the titration table. The excess acid was carefully back titrated with the capillary burette to a canary yellow endpoint.

The titration value was subtracted from the corresponding value run identically when no nitrogen was present in the sample. This difference corresponded to the amount of ammonia formed in the digestion.

The chief source of difficulty in the determination came from a small amount of acid which crept up the side and was never adequately neutralized. This was prevented by the use of the caustic swab. Another difficulty was presented in the heating of the flask previous to closing it with the stopper. It was found that heating in an unstirred air bath caused some condensation of water droplets on the upper walls of the flask due to disproportionate heating of the bottom of the flask. Some ammonia was subsequently absorbed in these droplets and thus escaped determination. The short immersion in the hot water bath warmed the walls of the flask rather than its liquid contents, and prevented the formation of the undesirable condensate. Spattering was liable to occur during the neutralization of the digest, and was prevented by cooling the contents of the flask at this stage. Incorrect results were obtained if spattering occurred at any time during the determination. With the proper observation of the above precautions, the method was found entirely satisfactory.

Results:—

Since the diffusion principle has been so thoroughly tested, both in this laboratory and elsewhere, the only difficulties that were to be anticipated were those of a technical nature. It is thoroughly established that ammonia can be quantitatively diffused and determined if the technical details are adequately perfected.

To test the completeness of diffusion in this apparatus, ammonium sulfate solutions were used, due to the ease with which these can be obtained with known nitrogen content and to the fact that they do not require digestion.

Table I shows the results of this early work. It is entirely evident from these results that the diffusion vessel is satisfactory. In order to better simulate the conditions of an actual determination, ammonium sulfate was used in combination with the digestion acid and catalyst and the diffusions were carried out on these mixtures. The data are shown in Table II. It was at this stage that the difficulty of the creeping of sulfuric acid was encountered. The results demonstrate that this difficulty was completely overcome.

Table I.

Diffusion from Basic Ammonium Sulfate Solutions.

Sample N content γ	N recovered γ	Recovery %	Error %
5.03	5.08	100.7	+ 0.7
5.03	5.09	100.8	+ 0.8
5.03	5.08	100.7	+ 0.7
4.58	4.58	100.0	0.0
4.58	4.61	100.5	+ 0.5
4.58	4.58	100.0	0.0
4.58	4.62	100.6	+ 0.6
4.58	4.57	99.7	- 0.3
4.58	4.58	100.0	0.0
4.58	4.45	99.2	— 0.8
		Ave. 100.22	

Table II.

Diffusion from Ammonium Sulfate Digests.

Sample N content γ	N recovered γ	Recovery %	Error %
4.58	4.52	98.5	— 1.5
4.58	4.63	101.0	+ 1.0
4.58	4.63	101.0	+ 1.0
4.58	4.53	99.0	— 1.0
4.58	4.56	99.3	— 0.7
4.58	4.55	99.2	— 0.8
		Ave. 99.67	

In order to establish the range of utility of the method and to test the slight modifications made in the digestion scheme, three pure compounds, in solutions of known concentration, were analysed. These data are recorded in Table III. When the amounts of nitrogen were greater than 2 γ, the accuracy was of the order of 1 percent or better. With amounts less than 2 γ, the smaller titration and technical errors were increased and recovery was not quite so nearly quantitative. Even with samples

containing only about 1 γ of nitrogen, the accuracy was sufficiently good for many purposes.

Table III.

Pure Compounds.

Substance	Sample λ	Sample M	Nitrogen calc. γ	Nitrogen found γ	Recovery %	Error %
Thiobarbituric acid	46.94	0.00721	9.46	9.60	101.4	+ 1.4
				9.48	100.3	+ 0.3
				9.38	99.2	— 0.8
				9.56	100.9	+ 0.9
	23.47		4.73	4.83	102.0	+ 2.0
				4.70	99.4	— 0.6
				4.80	101.2	+ 1.2
		0.0036	2.36	2.29	97.2	— 2.8
				2.33	99.0	— 1.0
				2.37	100.2	+ 0.2
		0.0018	1.18	1.13	95.7	— 4.3
				1.12	94.8	— 5.2
				1.15	97.3	— 2.7
p-Amino-benzoic acid	34.50	0.0100	4.82	4.79	99.6	— 0.4
				4.77	99.0	— 1.0
p-Brom-acetanilide	23.47	0.0986	3.22	3.16	98.1	— 1.9
				3.19	99.0	— 1.0
				3.18	98.8	— 1.2

In comparison with the distillation method previously published [5], this method offers a few important advantages. The technique is somewhat simpler and the amount of manual operation decidedly smaller than with the distillation method. The time consumed in making a single determination is naturally increased by the longer diffusion time, but for a series of determinations, the time can be made shorter by use of a number of diffusion cells, and serial determinations. The actual time consumed in digestion and setting up of the diffusion cell is very little, and the time for titration is only a few minutes. Thus, with

multiple outfits, a great many determinations can be performed in the course of a day.

The accuracy of the diffusion method is apparently a little greater than is true of the distillation procedure; a result which is to be expected from previous work involving diffusion. Also the lower range of determinable nitrogen would seem to be somewhat increased.

The application of the method to pure compounds and to biological materials is identical with that of the distillation method.

Summary.

A diffusion method for analysis of nitrogen containing solutions on the drop scale is described. The amounts of nitrogen in the samples reported varied between 1.18 γ and 9.46 γ.

A new type of diffusion cell making this determination possible is described.

The mean error over the range reported was about 1 percent with the maximum error of the lowest amounts, about 5 percent.

A Note on Confirmatory Tests for Beryllium and Gallium.

By

A. A. Benedetti-Pichler and W. F. Spikes*.

Contribution from the Chemical Laboratories of the Washington Square College, New York University.

(Eingelangt am 26. August 1936.)

The investigation reported in the following, was carried out in connection with the development of a scheme of analysis. In order to preserve the uniformity of presentation, it was decided to collect experiences with confirmatory tests in a separate report.

Beryllium.

Much time and effort were spent in searching for a suitable test for beryllium, and most of the tests suggested in the literature were tried.

The crystallization of $BePtCl_6$ on the microscope slide is unsatisfactory as a test [1] since the drop must be allowed to evaporate to dryness in order to furnish the crystals of the rather soluble beryllium chloroplatinate. Even under these conditions good-sized well-formed crystals could not be obtained. The less soluble chloroplatinates of potassium, rubidium, cesium, and ammonium separate in preference to the $BePtCl_6$.

The beryllium sulfate test as described by Reinsch [2] appears too indefinite for practical application.

---

* Abstracted from the thesis submitted by W. F. Spikes to the faculty of the Graduate School of New York University in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, April 1, 1936.

[1] K. Haushofer, Ber. Bayr. Akad. 591 (1884).

[2] H. Reinsch, Ber. **14**, 2327 (1881).

The precipitation of $K_2C_2O_4 . BeC_2O_4$ was tried next [3]. Beryllium hydroxide was dissolved in acetic acid of concentrations varying between 1- and 18-molar. Drops of these solutions were treated on the slide with the addition of solid potassium oxalate. In solutions of moderate beryllium concentration, two types of crystals formed almost immediately. Both looked very much alike under the microscope. However, one type showed parallel extinction between crossed nicols, and the other showed oblique extinction. On running a blank, the crystals showing parallel extinction were proven to be potassium oxalate. It did not seem satisfactory to base a decision as to the presence or absence of beryllium on the observation of the extinction in polarized light.

Slide tests employing urotropin [4], dimethylaminobenzene-azo-benzenesulfonic acid [5], sodium-uranyl acetate [6], ammonium fluoride and cesium chloride, sodium selenite [7], cocaine [8], all proved unsuitable for one reason or another. The test of CAGLIOTI [6] using acetonyl acetone could not be tried since we failed to secure the reagent. Attempts to prepare ammonium-, or cesium-beryllium phosphate precipitates were without success.

The quinalizerine test was found very satisfactory when applied to the solution of a beryllium salt which was purified by either sublimation or chloroform extraction. As to the sensitivity of the quinalizarine test, H. FISCHER [9] reports a limiting concentration of 1 μg. of Be per milliliter solution, and a limit of identification of 5 μg. Be (test tube).

The sublimation of beryllium acetate [10] is not only a satisfactory method for the isolation of beryllium, but it gives well formed crystals of basic beryllium acetate which can be easily recognized. The procedure follows.

The solution to be tested is transferred to a microcone with a finely tapered point. The cone is placed in a steam bath, and the

[3] H. BEHRENS, Z. analyt. Chem. **30**, 139 (1891).
[4] R. VIVARIO and H. WAGENAAR, Pharm. Weekbl. **54**, 159 (1917).
[5] M. E. POZZI-ESCOT, Bull. Soc. Chim. France (4), **9**, 22 (1911).
[6] V. CAGLIOTI, Rend. Accad. Sci. Napoli (3 a), **33**, 177 (1927).
[7] L. F. NILSON, Ber. **8**, 655 (1875).
[8] E. PACE, Arch. Farm. Sperim. **42**, 35 (1926); Chem. Zentralbl. 1927, I, 2831.
[9] H. FISCHER, Z. analyt. Chem. **73**, 54 (1928).
[10] G. ROMSER, Dissert., Berlin 1927, p. 7.

solution is evaporated to dryness by directing a stream of air on its surface. The residue of evaporation is dissolved by the addition of 20 cmm. of water, then 6-M ammonia is added until the solution is alkaline to litmus, and finally an excess of 2 to 3 cmm. of the ammonia is added. After centrifuging solution and precipitate are separated, and the precipitate is washed with two 10 cmm. portions of distilled water. The washed precipitate is dissolved in 10 cmm. of 6-M acetic acid, and the solution is transferred to a cell of a sublimation slide by means of a capillary pipet. The sublimation

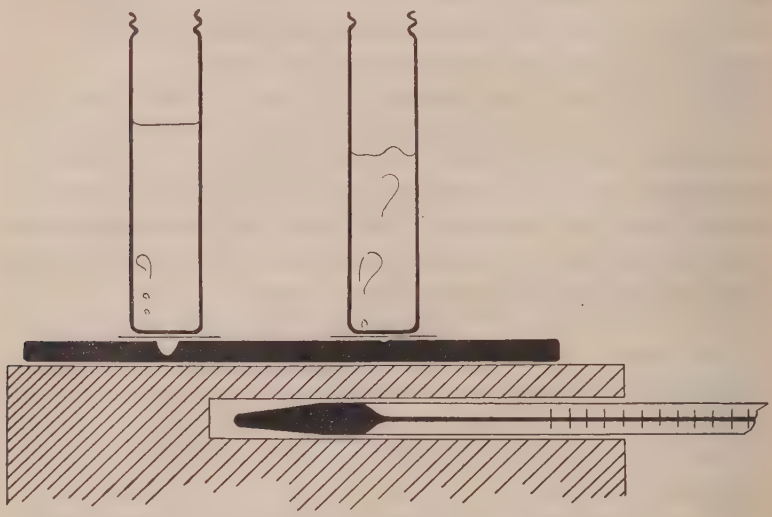


Fig. 1. Sublimation of Basic Beryllium Acetate.

slides are cut from glass plates of approximately 3 mm. thickness. Small round depressions, which take up the material for sublimation, are drilled by means of a dentists motor and burr. Holes varying in depth from 0,1 to 2,5 mm., and 1 to 3 mm. in diameter have been used.

The sublimation slide is placed on a metal block and heated to 80 or 90° C., and the beryllium acetate solution is transferred (and evaporated) in small portions to one of the dentations. When evaporation is complete, a cover glass is placed over the cell with the acetate residue, and a specimen vial, half filled with water, is set on the cover glass (Fig. 1). Now, the temperature of the

heating block is raised to 160° C., and kept at this point for 30 to 40 minutes. Then the specimen vial is removed, the cover glass inverted, and placed on a microscope slide for inspection. The crystals of the basic beryllium acetate dissolve very slowly in water. Therefore, if the sublimate is treated with a drop of distilled water, ammonium salts are immediately dissolved and their interference with the microscopic inspection of the beryllium acetate is eliminated.

Fig. 2. Sublimates of Basic Beryllium Acetate, 70×.

It should be mentioned that only 60 to 70% of the beryllium acetate sublimes if one proceeds according to the above outline. The residue of the first sublimation may be treated with a drop of 6-M acetic acid, the acid evaporated at 90° C., and the sublimation repeated. Even with only 10 μg. of beryllium several sublimates which can be seen with the unaided eye can be obtained. It is obvious that the method of sublimation is essentially that of KEMPF [11]. The apparatus of EDER [12] and of WERNER-KLEIN [13] were tried, also. However, it was found that the condensation surfaces of both were too large when isolating small quantities of beryllium.

The sublimates consist obviously of the unstable, anisotropic form of $Be_4O(CH_3 . COO)_3$. In some sublimates (Fig. 2) prismatic

[11] R. KEMPF, Z. analyt. Chem. **62**, 284 (1923).

[12] R. EDER, Schweiz. Wochschr. Pharm. **51**, 228, 241, 253 (1913).

[13] G. KLEIN and O. WERNER, Z. physiol. Chem. **143**, 141 (1925).

crystals prevail, in others octahedra-like bipyramids dominate. Prismatic crystals show parallel extinction.

The performance of the quinalizarine test has been described in a preceeding paper [14]. In order to apply the test to the sublimates of basic beryllium acetate, it is suggested to dissolve the sublimate in such a volume of 0,2-M NaOH as to obtain an approximately 10 μg. Be/cmm. beryllate solution. The solution is not immediately taken up with a capillary, but left on the cover glass for 3 to 5 minutes. Most of the ammonia, resulting from the interaction of the NaOH with any ammonium salt in the sublimate, will escape.

Gallium.

The precipitation of the potassium alum offers a good confirmatory test for gallium. It may be carried out as follows:

Gallium hydroxide is dissolved in 2-M H_2SO_4, the solution transferred to a slide, and some CsCl containing a trace of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ [15] added. The gallium alum gives crystals that are exactly like those of the aluminum alum. Of course, the test is applicable only after the removal of all other ions which form alums.

Gallium chloride does not seem to crystallize under the conditions which lead to the precipitation of $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ from ether-HCl solutions.

[14] Mikrochemie, MOLISCH-Festschrift, p. 23 (1936).

[15] N. SCHOORL, Z. analyt. Chem. **50**, 266 (1911).

Sammelreferat.

Physikalische Methoden II: Die Dielektrizitätskonstante.

II. Teil.*

Von

Fritz Pavelka und Josef Kirigin-Mardegani.

Chemisches und physikalisches Laboratorium des Radiowerkes E. Schrack A.G., Wien.

B. Einfluß der Leitfähigkeit.

Wie im vorhergehenden Abschnitt des öfteren betont werden mußte, kann eine vorhandene Leitfähigkeit des zu untersuchenden Materials je nach der angewendeten Meßmethode eine wesentliche Rolle spielen. Die Nichtbeachtung dieser Einflüsse hat in vielen Fällen zu gänzlich unbrauchbaren Resultaten geführt und es soll daher im Folgenden kurz zusammengefaßt die Bedeutung der Leitfähigkeit bei der Messung der D.K. dargelegt werden.

Wendet man zur Messung der D.K. eine Kondensatormethode an, so ist es notwendig, die Fehler zu kennen, die bei der Kapazitätsmessung durch die Leitfähigkeit der Probesubstanz entstehen können. Mißt man in einer Brückenanordnung, hat man nicht darauf Rücksicht zu nehmen, denn der Wirkwiderstand, den man sich der Kapazität parallel liegend denken kann und in dem die Wirkung der Leitfähigkeit zum Ausdruck kommt, wird hier nicht nur kompensiert, sondern direkt gemessen.

In den Fällen, wo Leitfähigkeit u n d Kapazität zugleich in einer Substanz auftreten, haben die Moleküle entweder die Eigenschaften von Ionen und Dipolen, so daß durch das angelegte elektrische Feld gleichzeitig eine Richtwirkung und ein Ladungstransport

* Vgl. Mikrochemie **17**, 47 (1935); **19**, 262 (1936).

(Strom) auftritt, oder es sind Dipole und Ionen getrennt vorhanden.

In welchem Sinne und in welchem Maße sich bei der Kapazitätsmessung eine Ableitung auswirkt (z. B. eine geringe Ableitung bedeutet einen großen ohm'schen Widerstand parallel zur Kapazität und umgekehrt), läßt sich am deutlichsten überblicken, wenn man den komplexen Ersatzwiderstand und seinen Phasenwinkel oder die Komponenten der Kapazität mit Ableitung beobachtet. Nach den Regeln der komplexen Wechselstromrechnung ergibt sich für den Scheinwiderstand:

$$Z = \frac{R}{1 - \omega^2 R^2 C^2} (1 - j\omega RC).$$

Daraus ergibt sich für den Phasenwinkel: $tg\varphi = -\omega RC$
$tg\varphi = 0$, ergibt sich für $C = 0$, $\varphi = 0$: ... rein ohm'scher Widerstand,

$tg\varphi = \infty$, ergibt sich für $R = \infty$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$ ... rein kapazitiver Widerstand.

Zwischen diesen Extremfällen liegen alle möglichen Verhältnisse zwischen Real- und Imaginärteil des komplexen Ersatzwiderstandes.

Warum die Angabe des Betrages der Leitfähigkeit oder des zur Kapazität parallelen Widerstandes unzulänglich und der Einfluß der Leitfähigkeit erst aus der Angabe des Winkels (Phasen- oder Verlustwinkel) eindeutig überblickt werden kann, ergibt sich aus folgender Betrachtung. In der Figur 33 sind die Schein-

bei $R = 10.000\ \Omega$ $\omega = 10^5$, $C \geqslant 0{,}1\ \mu F$, $\omega RC = 10^2$
bei $R = 10.000\ \Omega$ $\omega = 10^7$, $C \geqslant 0{,}001\ \mu F$, $\omega RC = 10^2$
bei $R = 10.000\ \Omega$ $\omega = 10^9$, $C \geqslant 10\ \mu\mu F$, $\omega RC = 10^2$
bei $R = 10.000\ \Omega$ $\omega = 10^5$, $C = 0{,}01\ \mu F$, $\omega RC = 10^1$

widerstände von Kapazitäten bei einigen gebräuchlichen Frequenzen in logarithmischem Maßstab eingetragen. Aus dieser Tabelle kann entnommen werden, wie groß bei vorgegebener Meßgenauigkeit ein parallel liegender Widerstand sein darf. Ein Beispiel soll dies erläutern. Findet man z. B. in der Literatur eine Angabe, daß bei einer Meßmethode etwa 10.000 Ohm noch unschädlich

seien [61], also keine größeren Fehler als etwa 1% verursachen, so ist aus der Tabelle S. 274 zu entnehmen, daß dies wohl bei einer Frequenz $\omega = 10^5$ ($f = \frac{10}{2\pi} \cdot 10^4$ Hz) und einer Kapazität, die größer ist als 0,1 μF (bezw. bei $\omega = 10^7$, und $C > 0{,}001$ μF, oder bei $\omega = 10^9$ und $C > 10$ $\mu\mu$F) der Fall ist, hingegen bei einer Kapazität von 0,01 μF bereits ein Zehntel des durch die Kapazität fließenden Stromes durch den Nebenschluß fließt. In allen vom Standpunkt der Meßgenauigkeit gleichberechtigten Fällen ist hingegen der Winkel gleich groß:

Je größer also der Phasenwinkel ist, desto weniger wird das Ergebnis durch die Leitfähigkeit beeinflußt [62].

Für die ponderomotorische Bestimmung der D.K. ist größere Leitfähigkeit nur insofern schädlich, als bei größeren Stromstärken die Stromwärme Temperaturschwankungen und dadurch Strömungen hervorruft, die hier sehr bedeutende Fehlerquellen darstellen können.

Bei den Meßmethoden nach DRUDE, wo die Änderung der Wellenlänge in einem Medium als Maß für seine D.K. aufgefaßt wird, reduziert sich der Einfluß der Leitfähigkeit auf die Beeinflussung der parallel liegenden Kapazität in dem Maße, wie es bei den Kondensatormethoden dargelegt wurde. Da bei dieser Methode aber im allgemeinen sehr hohe Frequenzen in Anwendung kommen, ist die Messung in diesen Fällen meistens durch die Leitfähigkeit nicht gestört.

---

[61] P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physikal. Chem. **115**, 377 (1925).

[62] GRAFFUNDER und WEBER (Ann. der Physik [5] **9**, 887 [1931]) haben versucht, experimentell die Abhängigkeit der Frequenz eines rückgekoppelten Röhrensenders von der Dämpfung des Schwingungskreises, wie sie durch dielektrische Verluste oder Leitfähigkeit des Dielektrikums verursacht wird, festzustellen. Dieser Verlauf ist deshalb interessant, weil die Berechnung nach H. G. MÖLLER (Lehrbuch der Elektronenröhren, Verlag Vieweg, 1929) einen nach unten konvexen Verlauf der Kurve ergibt, somit eine allgemeine Behandlung des Problems infolge seiner Abhängigkeit von noch anderen Komponenten ausgeschlossen erscheint. Der MÖLLER'sche Verlauf ergibt sich bei nichtallzu fester Rückkopplung, während der andere Verlauf u. a. auf die Abnahme der Anodenspannung mit zunehmender Belastung zurückzuführen ist.

C. Meßkondensatoren.

Für die Messung der D.K. ist es von ausschlaggebender Bedeutung, in welcher mechanischen Form der Probekörper vorliegt und durch welche Vorrichtung er in den Meßvorgang eingeführt wird. Hiebei ist besondere Aufmerksamkeit dem Umstande zu schenken, immer eindeutige und reproduzierbare Verhältnisse zu schaffen.

Bei allen Meßmethoden mit Ausnahme der ponderomotorischen Methode wird die Substanz in einer als Kondensator ausgebildeten Anordnung zur Untersuchung gebracht.

Wenn die Leerkapazität des Meßkondensators nicht durch Messung in der gleichen Anordnung bestimmt wird, sondern durch Rechnung oder in einer anderen Meßanordnung mit anderen Zuleitungen, muß die Kapazität der Zuleitungen berücksichtigt werden, die vor allem bei kleinen zu messenden Kapazitäten beträchtliche Zusatzkapazitäten darstellen können [64]. Bei Verwendung kurzer, dünner, weit voneinander parallel geführter, also nicht verdrillter Zuleitungen wird die zusätzliche Kapazität möglichst klein gehalten und durch die Parallelführung auch die Selbstinduktivität der Schleife auf vernachlässigbar kleine Werte gebracht. Ist es aber in einem besonderen Falle nötig, gegen die Einflüsse äußerer Streufelder eine längere, gepanzerte Zuleitung zu verwenden, so wird die Kapazität der Zuleitung leicht einige Hundert $\mu\mu$F betragen können und nur bei ziemlich großen Kapazitäten (von einigen Zehntel μF) bei einer Genauigkeit von einem Promille unberücksichtigt bleiben dürfen. In diesem Falle führt man eine Differenzmessung aus. Man wiederholt die Kapazitätsmessung mit abgeschaltetem Meßkondensator, wobei die geometrische Anordnung der Zuleitungen unverändert bleiben muß, und zieht die sich ergebende Leitungskapazität vom Gesamtwert ab.

Wo es möglich ist, soll die Leerkapazität des Meßkondensators und die Kapazität der Zuleitungen in derselben Meßanordnung gemessen werden, da hiedurch viele meßtechnische Komplikationen ausscheiden.

An die Meßkondensatoren, die zur Aufnahme der Probesubstanz bestimmt sind, wird in erster Linie die Forderung nach weit herabgesetzter Streuung der elektrischen Kraftlinien gestellt. Denn

nur wenn alle Kraftlinien im Dielektrikum verlaufen, ist die Voraussetzung der Proportionalität zwischen Kapazität und D.K. erfüllt. Der Plattenkondensator genügt dieser Voraussetzung angenähert, wenn die Plattenfläche gegenüber dem Plattenabstand groß ist, so daß der Randeffekt geringe Wirkung hat. Noch besser genügt dieser Bedingung der Dreiplattenkondensator und der Zylinderkondensator [63] (Fig. 28 und 32).

Für die Bauform des zu verwendenden Meßkondensators ist es insbesondere wesentlich, in welcher mechanischen Form die Probesubstanz vorliegt.

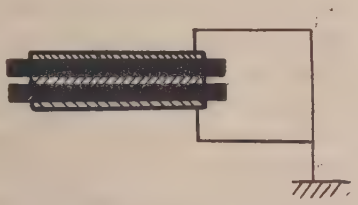


Fig. 28.

Zur Bestimmung der D.K. fester Körper eignen sich am besten die Kondensatormethoden.

a) Ist der Körper schmelzbar, so kann er wie eine Flüssigkeit behandelt werden, indem man ihn in der Kondensatorform erstarren läßt.

b) In allen anderen Fällen wird man trachten müssen, durch geeignete Maßnahmen die Elektroden in richtigem Ausmaß und genügend fest an einem plattenförmigen Versuchskörper anzubringen.

So kann man einen plattenförmigen Versuchskörper beiderseits genau bis zum Rande mit Belegungen versehen, wobei die Belegungen gleich groß, kreisförmig, unendlich dünn und gleichmäßig anliegend sind, indem man Silber in Vacuum aufdampft [65]. Der Widerstand von Silberelektroden ist auf jeden Fall geringer, aber sie werden so dünn gemacht, daß ihre Dicke bei der Berech-

[63] Siehe auch: R. Darbor, Compt. rend. Acad. Sc. **185**, 1193 (1927).
[64] Siehe auch: R. T. Lattey und O. Gatty, Phil. Mag. [7] **7**, 985 (1929).
[65] A. Buchner, Z. f. techn. Physik, **16**, 10 (1934).

nung der Leerkapazität sicher berechtigter Weise vernachlässigt werden kann. Unter den herrschenden Bedingungen (Elektroden unendlich dünn, kreisförmig, eine Platte geerdet) gilt nach KIRCHHOFF mit Rücksicht auf die Ladungen der Ränder bei dem Plattenradius r und Plattenabstand a: C (in est. Einheiten) =

$$\frac{r^2}{4a} + \frac{r}{4\pi}\left\{\lg\frac{16\pi r}{a} + 1\right\}^{66}$$

für Luftfüllung.

In einem speziellen Fall[67] wurde zur Messung der D.K. von Gläsern im Erweichungsintervall das Glas in Form von parallelen Kreisscheiben von 1,5 mm Dicke und 40 mm Durchmesser zwischen zwei kreisrunde Goldscheibchen von je 30 mm Durchmesser gebracht. Die Goldscheibchen wurden durch Platten aus Asbestschiefer an die Glasplatte gedrückt. Bei Erhitzen auf 700 Grad kleben die Goldfolien an dem Glas fest. Bei der Berechnung der D.K. aus gemessener Kapazität und berechneter Leerkapazität wurde dann die Deformation des Glases bei Erwärmung und die dadurch bewirkte Flächenzunahme des Goldplättchens berücksichtigt.

c) Zur Messung der D.K. von festen Körpern wird gern der Dreiplattenkondensator verwendet (Fig. 28)[68]. Es werden zwei planparallele Platten des zu untersuchenden Dielektrikums von der Dicke a beiderseits mit zwei viel kleineren, gleich großen, kreisförmigen Belegungen z. B. aus Stanniol versehen und so aneinander gelegt, daß die inneren Belegungen sich decken. Wenn r der Radius der Belegungen ist und die äußeren Belegungen geerdet sind, so läßt sich die Leerkapazität C_0 der Anordnung berechnen.

K ... Korrekturglied, das wegfällt, wenn $\frac{r}{a} = 0$. ...[69].

---

[66] KIRCHHOFF, Abhandlungen über Elektrizität und Magnetismus, herausgegeben von M. PLANCK, Teubner 1891. Eine Bestimmung der experimentellen Korrekturen findet sich bei F. KELLER und W. R. LEHMANN, Z. Physik, **85**, 253 (1933).

[67] G. TAMMANN und W. BÖHME, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 1 (1931).

[68] A. DIETERICH, Ann. d. Phys. [4] **81**, 523 (1926).

[69] E. GRÜNEISEN und E. GIEBE, Verh. d. Deutschen phys. Ges. **14**, 921 (1912).

Damit alle Kraftlinien noch besser im Dielektrikum verlaufen, können auch die beiden äußeren Belegungen so groß wie die Isolatorscheiben gemacht werden. Wenn a die Plattendicke, r der Radius der Belegungen ist, so gilt:

$$C \text{ (est. Einheiten)} = \frac{r^2}{2a} + \frac{r}{\pi}\{2 \cdot \lg 2 + K\} \text{ für Luft} \ldots ^{70}.$$

d) STARKE'sche Mischmethode[71]: Sie beruht auf der Tatsache,

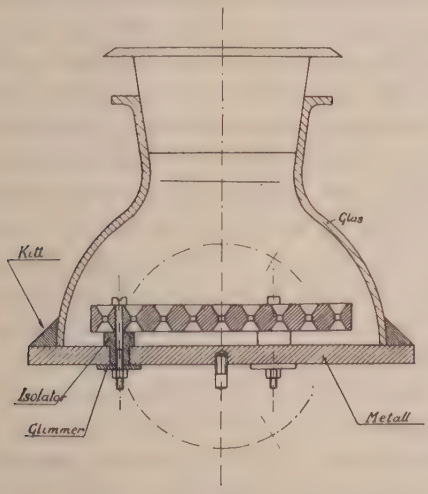


Fig. 29.

daß sich die Kapazität eines Flüssigkeitskondensators durch Einführung eines festen Körpers nicht ändert, wenn dieser die gleiche D.K. wie die Flüssigkeit hat. Man stellt nun so lange Gemische zweier Flüssigkeiten verschiedener D.K. her, bis das Einführen und Herausziehen des festen Körpers keine Kapazitätsänderung hervorruft. Dann ist die D.K. des Flüssigkeitsgemisches gleich der D.K. des festen Körpers.

Statt durch Probieren die Mischung mit der gleichen D.K. zu suchen, ist es sicherer und genauer, die Kapazitätswerte für eine möglichst enge Folge von Mischungen zuerst mit dem eingeführten

[70] T. T. THOMSON, Rec. researches in El. and Magn. S. 221 (1893).

[71] H. STARKE, WIEDEMANNS Ann. **60**, 629 (1897); **61**, 804 (1897), Verhandl. der physikal. Ges. zu Berlin im Jahre 1896, S. 69.

zu messenden Körper und dann ohne diesen zu bestimmen. Der Schnittpunkt der beiden Kurven ergibt sehr genau den Kapazitätswert, der der D.K. des eingeführten Körpers entspricht.

Diese Methode eignet sich vorzüglich für feste Körper, die nicht in Scheibenform gebracht werden können. Sogar Pulver sind nach dieser Methode der Messung zugänglich. Diese wären anders kaum in definierter Weise meßbar, da das Pressen von Pulvern in Plattenform leicht bedeutende Fehler hervorrufen kann. Auch wenn das Pulver löslich oder schmelzbar ist, und man die Substanz in Kristallform nach anderen Methoden messen könnte, kann kaum die D.K. des Kristalles als die des Pulvers angenommen werden[72]. Es zeigten sich starke Abweichungen der D.K. von Kristallen, die aus der Schmelze freiwachsend gezogen wurden, gegenüber der D.K. von Pulvern. Teilweise zeigte sich ein einfacher Parallelismus zu den Ionenradien.

Die Bedingungen für die Anwendbarkeit dieser Meßmethode sind also: Die D.K. des festen Körpers muß durch Mischung zweier Flüssigkeiten erreichbar sein, der Probekörper darf weder mit dem Flüssigkeitsgemisch chemisch reagieren noch darf er darin löslich sein, das Flüssigkeitsgemisch muß möglichst die gleiche Leitfähigkeit haben wie der Probekörper.

Als Verdünnungsflüssigkeiten eignen sich Benzol, Äther, Chloroform, Chlorbenzol, Aethylenchlorid. Es wurde empfohlen, die Verdünnungsflüssigkeiten durch Silicagel zu tropfen, worin alle stärkeren Dipole zurückgehalten werden[73]. Nach der Reinigung und Destillation nimmt man eine Prüfung der Reinheit vor, durch Messung der D.K., des Siedepunktes und der Leitfähigkeit.

Wenn die D.K. von P u l v e r n gemessen werden soll, sind besondere Vorsichtsmaßregeln einzuhalten, damit beim Hineinschütten keine Luftblasen mitgerissen werden. Die Flüssigkeit mit dem Pulver sieden zu lassen, ist nur dann ratsam, wenn dadurch ganz sicher keine stofflichen Veränderungen hervorgerufen werden können. Um Schwierigkeiten dieser Art zu begegnen, sind aber auch besondere Einrichtungen geschaffen worden. So wird eine

[72] S. Kyropoulos, Z. Physik, **63**, 849 (1930).

[73] Grimm und Wolf, Z. angew. Chem. **41**, 98 (1928); L. Ebert und E. Waldschmidt, Z. physikal. Chem., Bodenstein-Festband.

Anordnung angegeben[74], in der das Pulver in einem besonderen Kondensator (Siebplattenkondensator, Fig. 29) an einer Stelle in den von Flüssigkeit erfüllten Raum gebracht wird, wo es die Kapazität nicht beeinflußt und das Pulver wird erst durch Umdrehen des Gefäßes infolge seiner Schwere zwischen die Kondensatorplatten gebracht[85].

2. Bei der Messung der D.K. von Flüssigkeiten bietet es keine Schwierigkeit, den Meßkondensator in definierter Weise mit dem Dielektrikum zu füllen. Es kann praktisch jede Kondensatorform verwendet werden, im Prinzip ist auch jedes Leitfähigkeitsgefäß gut brauchbar. Sehr häufig verwendet man aber Zylinderkondensatoren, in Form ineinander gesteckter Metallbecher.

Am besten gebraucht man einen Meßkondensator, der aus zwei konzentrisch in einem evakuierbaren Glaszylinder befestigten Messingzylindern besteht, deren äußerer durch Erdung auf Potential Null gehalten wird[75].

Dreiplattenkondensatoren, wie sie bei festen Körpern verwendet werden, bieten oft Vorteile. Bei einer ausgeführten Form befinden sich in einem Gefäß drei Platten aus 14karätigem Gold, 1×3 cm und 1 mm Dicke. Ihre Distanz wird durch je zwei Glasstäbchen konstant gehalten. Platindrähte, die an die Platten angeschweißt sind, führen durch die Glaswand hindurch und gestatten den elektrischen Anschluß. Das Volumen des Gefäßes beträgt 18 ccm, die Luftkapazität 7.8 $\mu\mu$F[76].

Für die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse ist es notwendig, die Leerkapazität (Kondensatorform) möglichst vor Veränderungen zu bewahren. Dies betrifft bei Plattenkondensatoren in erster Linie die Plattendistanz. Durch Abstützungen aus Quarz, Glimmer oder Glas sucht man dies zu erzielen. Doch können diese Stützen aus dem dielektrischen Material bedeutende Zusatzkapazitäten bewirken, die entweder jedesmal durch Differenzmessung eliminiert, aber auch ein für allemal bestimmt werden können[77].

---

[74] A. Güntherschulze und F. Keller, Z. Physik **75**, 78 (1932); P. Schupp, Z. Physik **75**, 84 (1932).

[75] H. Harris, Journ. Chem. Soc. London **127**, 1049.

[76] H. Ulrich und W. Nespital, Z. physik. Chem. **16**, 221 (1932).

[77] P. Schupp, Z. Physik, **75**, 84 (1932).

Die Luftkapazität der leeren Anordnung sei C_0, F_1 und F_2 sollen die von der Kondensatorform allein abhängigen Leerkapazitäten äquivalenter Kondensatoren sein:

$C_0 = \varepsilon_0 F_1 + \varepsilon F_2$, worin $\varepsilon_0 = 1$ (Luft), $\varepsilon =$ D.K. des Abstützmateriales.

$C_0 = F_1 + \varepsilon F_2$, $C' = \varepsilon' F_1 + \varepsilon F_2$ .... Kapaz. der Anordnung, mit der Flüssigkeit (ε')

aus beiden ergibt sich: $C' - C_0\varepsilon' = \varepsilon F_2\ (1 - \varepsilon')$,

daraus die zusätzliche Kapazität $Cx = C' - C_0\varepsilon'/1 - \varepsilon'$

und damit die D.K. der Flüssigkeit $\varepsilon' = \dfrac{C' - Cx}{C_0 - Cx}$ (Differenzmessung).

Die Materialien, die zur Herstellung von Flüssigkeitskondensatoren in Betracht kommen, dürfen selbstverständlich von den Probeflüssigkeiten nicht angegriffen werden. Platin und Nickel bieten in dieser Beziehung Vorteile, da sie im allgemeinen selten in Reaktion treten, also für Messungen an vielen verschiedenen Flüssigkeiten gebraucht werden können.

Da viele theoretische Fragen der modernen Physik und Chemie an die dielektrischen Eigenschaften der Flüssigkeiten anknüpfen, werden an die Messungen in diesem Falle meistens besonders große Anforderungen in bezug auf Richtigkeit und Genauigkeit gestellt. Diese können nur bei peinlichster Reinheit der Bestandteile erfüllt werden. In dieser Hinsicht wurden spezielle Apparaturen entwickelt. So sei beispielsweise auf eine Apparatur hingewiesen [78], die es gestattet, unter Luftabschluß reinstes Wasser zu destillieren, Lösungen herzustellen und in den Kondensator einzufüllen. Es wird von gewöhnlichem destillierten Wasser ausgegangen, das in der Apparatur redestillierte Wasser kommt weder mit Luft, noch mit anderen Stoffen außer Silber und Glas in Berührung. Das Glas ist durch langes Ausdämpfen von allen löslichen Bestandteilen befreit.

Außerdem werden oft Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeiten untersucht und die Meßanordnungen den speziellen an sie gestellten Anforderungen angepaßt.

So wird z. B. ein Kondensator verwendet [79], der zugleich als

[78] R. Weber, Z. Physik, **70**, 711 (1931).

[79] I. L. Snock, Physik. Z. **35**, 196 (1934).

Dilatometer dient, um das Dipolmoment aus der Temperaturabhängigkeit der Polarisation zu bestimmen (Fig. 30). Die Kondensatorbelegungen sind in diesem Falle zwei aus Chromeisen hergestellte Becher, die mit Glas verbunden sind. Das Flüssigkeitsniveau wird im Rohr R′ auf die Marke M eingestellt und im kalibrierten Rohr R das Volumen abgelesen, wobei die Skala empirisch festgelegt ist.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der D.K. von der Konzentration der Lösung wird ein Kondensator verwendet, dessen Innenelektrode ein in zwei Stellungen fixierbarer Eisenzylinder ist.

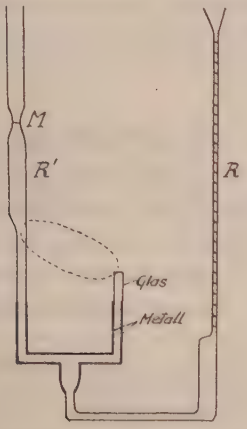


Fig. 30.

Durch Messung der Kapazitätsdifferenz Zylinder in Luft und Zylinder in Flüssigkeit ist die D.K. absolut bestimmbar. Dazu ist nur die mechanisch genau reproduzierbare Einstellung notwendig.

Für schlecht lösliche Substanzen wird ein Kondensator kleinen Volumens (3 ccm) verwendet, der aus zwei in einer Glaseinschmelzung zusammengehaltenen Chromeisenbechern besteht. Infolge seiner geringen Masse nimmt er in einem Thermostaten besonders rasch die Temperatur der Umgebung an.

3. Was die Messung der D.K. von Gasen betrifft, schließen sich die Methoden eng an die für Flüssigkeiten verwendbaren an. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß es sich um die Messung überaus kleiner Kapazitäten handelt. Deshalb muß bei diesen Messun-

gen streng zwischen Vakuumkapazität und Luftkapazität unterschieden werden. Jedoch ist durch vorliegende, sehr genaue Absolutbestimmungen der D.K. und ihrer Temperaturabhängigkeit die Umrechnung auf die Vakuumkapazität sehr erleichtert. Wegen der kleinen zu bestimmenden Werte sind hier auch alle zusätzlichen Kapazitäten mit der größten Sorgfalt zu vermeiden. In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß die Anwendung von Widerstandsthermometern zur Temperaturmessung oft bedeutende Streukapazitäten verursacht, die schwer in Rechnung gestellt werden können. Aus diesem Grunde sind Thermoelemente vorzuziehen [80]. Zur Messung der D.K. von Metalldämpfen wurden interessante Apparaturen entwickelt, die den Schwierigkeiten der gestellten Aufgabe gerecht werden. Siehe auch: [82, 83, 84, 85].

D. Anwendungen.

An der Hand von Anwendungsbeispielen soll nun versucht werden, einen Überblick über die Vielfältigkeit der Anwendungsmöglichkeiten der D.K.-Messung auf den verschiedensten chemischen Gebieten zu geben. Man wird daraus erkennen können, daß die D.K. gerade dort, wo die klassischen Methoden der anorganischen

---

[80] P. N. Gosh und P. C. Mahanti, Nature, **124**, 13 (1929).

[82] H. Lampe, Z. Physik, **79**, 254 (1932).

[83] Vergleiche: Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. XVI, S. 245 (1927); G. Hoffmann, Physik. Z. **13**, 480 (1912); N. Zigert, Z. Physik, **46**, 668 (1928); K. Engel und W. S. Pforte, Physik. Z. **32**, 86 (1931).

[84] G. Hoffmann, Ann. d. Phys. [4] **42**, 1196 (1913). Der Aufbau des Hoffmann'schen Zylinderkondensators (Dielektrikum ist Luft) gestattet, seine Kapazität ohne längere Verbindungsleitungen in den Meßkreis einzuschalten. In einem metallischen Hohlzylinder sind zentrisch und luftisoliert verschieden dicke Stäbe genau bestimmter Länge (auf 0,01%) einbringbar. Die Kapazitätsänderungen, die durch verschieden dicke Stäbe bewirkt werden, lassen sich leicht theoretisch ermitteln. Das elektrische Feld besteht in diesem Falle nämlich aus einem homogenen mittleren Teil und einem inhomogenen Endfeld. Für den homogenen Teil des Zylinderkondensators gilt die Formel der Potentialtheorie $C = \frac{1}{2 \ln \frac{r_a}{r_i}}$, wenn r_a und r_i den äußeren, bezw. den inneren Zylinderradius bezeichnet. Bei welchen extremen Stablängen eine Veränderung des Endfeldes eintritt, muß experimentell festgestellt werden.

[85] K. Hoydendahl, Z. physik. Chem. B, **20**, 54 (1933).

und organischen Chemie nur mit Schwierigkeiten anwendbar sind oder ganz versagen, in wertvollster Weise empfindliche Lücken auszufüllen imstande ist.

Doch kann man heute kaum sagen, in welchem Maße man sich der D.K. wird bedienen können, da von allen denkbaren gegebenen Möglichkeiten nur ein kleiner Teil versucht wurde und dieser gewissermaßen erst tastend, ohne daß bestimmte mit der D.K. zusammenhängende Fragen einer umfassenden systematischen Bearbeitung unterzogen worden wären. Und so soll dieses Referat nicht nur einen Querschnitt des Erreichten und Versuchten in gedrängter Form geben, sondern auch dazu anregen, den Anwendungsbereich der D.K.-Messung zu erweitern.

Der Nachweis von Stoffen.

Die einfachste analytische Aufgabe, die Identifizierung eines Stoffes, kann oft vorteilhaft durch Messung der D.K. vorgenommen oder wirksam unterstützt werden. Die D.K. ist für flüssige oder schmelzbare organische Stoffe auf 4 Stellen, sonst auf drei Stellen bestimmbar und bietet somit eine Meßmöglichkeit, die in ihrer Differenzierung der Messung des Schmelz-, bzw. des Siedepunktes bei organischen Verbindungen entspricht. Darüber hinaus hat die Messung der D.K. den Vorzug, auch bei ohne Zersetzung nicht schmelzbaren, bzw. nicht siedenden Stoffen angewendet werden zu können. Die Bedeutung dieser Tatsache ist nicht zu unterschätzen: es werden dadurch gerade besonders interessante Körperklassen erfaßt.

Aber auch für anorganische, insbesonders unlösliche Verbindungen kann die D.K. in vielen Fällen, ähnlich wie die Schmelzpunktskontrolle bei organischen Verbindungen als Testziffer herangezogen werden. Einige Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

Unterscheidung von Homologen.

Stoff	D.K.
Hexan	1.859
Octan	1.934
Decan	1.966

Unterscheidung von Homologen.

Stoff	D.K.
Hexylen	2.046
Octylen	2.175
Decylen	2.236
Benzol	2.288
Toluol	2.37
o-Xylol	2.567

Unterscheidung von Stellungsisomeren.

Stoff	D.K.
o-Xylol	2.567
m-Xylol	2.37
p-Xylol	2.25
o-Kresol	6.0
m-Kresol	9.7
p-Kresol	9.9

Hält man sich vor Augen, daß, wie bereits erwähnt, die zweite und eventuell die dritte Dezimale noch gut bestimmbar ist, so erscheint die Sicherheit der Differenzierung eine mehr als ausreichend große. In den meisten Fällen erlaubt es der Abstand der Meßwerte, sich Eichkurven für Gemische anzulegen, die aus der D.K.-Messung das Mischungsverhältnis direkt abzulesen gestatten. An die Stelle einer zeitraubenden Fraktionierung mit ihrem Material- und Zeitaufwand tritt dann eine Messung von einigen Minuten Dauer, wobei man mit einem Materialaufwand von ungefähr 10 ccm, nötigenfalls mit einem Bruchteil davon (dies hängt nur von der Konstruktion der verwendeten Zelle ab) rechnen kann. Es sei noch betont, daß das Material nach der Messung unverändert für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht, eine Tatsache, die bei der Auswahl der Methode oft schwer ins Gewicht fallen dürfte [86].

[86] W. Shuse, C. I, 1999 (1931). D.K. von Erdöl und Erdölprodukten. H. Pécheux, Compt. rend. Acad. Sci. **183**, 530 (1926). Untersuchungen über die

Destillationskurven.

Durch Verfolgung einer fraktionierten Destillation durch laufende Messung der D.K. kann man einen Einblick in die Vorgänge bei der Destillation erhalten, über die die Temperaturkurve nichts auszusagen in der Lage ist: verschärfte Siedeanalyse. Sehr vorteilhaft kann man sich in diesem Falle einer sogenannten Durchlaufzelle bedienen, die dauernde Messungen der D.K. ohne Materialentnahme gestattet. In der nachfolgenden Kurve, Fig. 31, sind die Verhältnisse für eine Destillation eines Motortreibstoffes, der einen Zusatz von 10% Spiritus enthält, dargestellt.

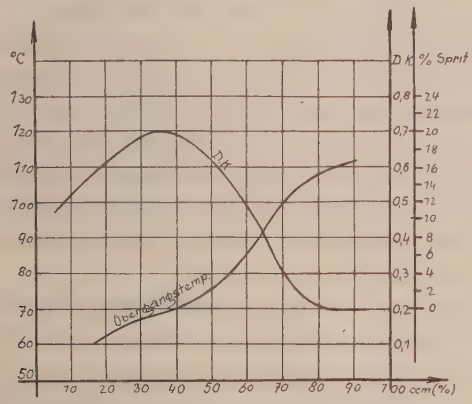


Fig. 31.

D.K. von Erdölen und Paraffinen. J. W. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **48**, 1888 (1926); **52**, 1831 (1930). D.K. binärer Gemische. J. W. Williams und J. H. Matthews, Z. physikal. Chem. **130**, 277 (1927). D.K. binärer Gemische (s. a. weitere Arbeiten über binäre Gemische von William und Mitarbeiter im Zentralblatt). T. G. Kowalew, Untersuchung von pflanzlichen Ölen und Firnissen. Staatl. Handelsverlag, Moskau-Leningrad 1931. Ch. P. Smyth und Ch. T. Zahn, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 2501 (1925). D.K. einiger organischer Stoffe, Strukturabhängigkeit. R. Toussaint, Chim. et Ind. **19**, 270. Sondernummer. Untersuchungen über die D.K. von Kohlenwasserstoffen. L. Ebert und E. Waldschmidt, F. P. 727.584: Analysenmethode. L. Ebert, Z. angew. Chem. **47**, 305 (1934). Neue Anwendungen dielektrischer Untersuchungen für technische und analytische Messungen. T. G. Kowalew und W. W. Illiaronow, J. prakt. Chem. [N. F.] **137**, 257 (1933). Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphthaprodukten. R. Büll, Öl und Kohle, **11**, Heft 29 (1935). Physikalisch-chemische Messungen in der Ölindustrie.

Während die Temperaturkurve ganz unspezifisch ziemlich stetig ansteigt, kann man an der D.K.-Kurve erkennen, daß der Alkoholgehalt des Übergehenden zunächst auf 20% ansteigt, um dann bis 110° stetig zu fallen und erst die letzten 20% des Destillates stellen reines Benzin dar. Die zweite Ordinate rechts, die den Spiritusgehalt des Übergehenden direkt angibt, wurde durch Aufnahme der Werte einer Reihe von Treibstoff-Spiritus-Mischungen mit bekanntem Spiritusgehalt erhalten. Weitere Beispiele siehe: [87]

Wasserbestimmung.

Eine überaus interessante Anwendungsmöglichkeit der D.K.-Messung ergibt sich in der Bestimmung des Wassergehaltes anorganischer und organischer Stoffe. Die Trocknung im Exsikkator, bzw. im Trockenschrank ist mit Unzulänglichkeiten behaftet, besonders wenn es sich um die Bestimmung des Wassergehaltes in Stoffen handelt, die sich durch eine gewisse Hydrophilie auszeichnen (z. B. Stärke, Dextrine u. ä.). Außerdem ist dieses Verfahren meist mehr oder weniger zeitraubend.

Es wurde nun ein Verfahren ausgearbeitet, das in dieser Hinsicht einen grundlegenden Fortschritt bedeutet. Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft der „Exluane", deren wesentlichster Bestandteil das Dioxan ist, trotz ihrer niedrigen Dielektrizitätskonstante (2.2) Wasser in größeren Mengen aufzunehmen sowie aus Oberflächen rasch und weitgehend zu verdrängen. Das Wasser hat die D.K. 81 und so sind bereits kleinste Wasserzusätze zum Dioxan durch ein relativ großes Ansteigen seiner D.K. meßbar. Das Verfahren hat sich an vielen Stoffen, darunter solchen, die in bezug auf die Wasserbestimmung große Schwierigkeiten machen, bestens bewährt. Es seien genannt: Sande, Salze, Pigmente, Kreide, Kalk, Kaolin, Zement, Traß, Schwefel, Aktivkohle, Ruß, Tabak, Mehle, Stärke, Dextrine, Sirupe, Zucker, Zellstoff, Watte, Papier.

Das Prinzip dieser Wasserbestimmung beruht darauf, daß das Wasser einer eingewogenen Probe durch eine gemessene Menge

[87] R. Büll, Z. d. Ver. deutscher Ing. **79**, 133 (1935). Anwendungen der D.K für Messungen in der Praxis.

Exluan aufgenommen wird und der Wassergehalt desselben nach Dekantation und Filtration durch D.K.-Messung aus einer Eichkurve ermittelt wird. Daß die Bestimmung nach 15 Minuten langem Stehen vorgenommen werden kann, erhöht ihre Eignung zur Vornahme von Serienanalysen und für die Anwendung bei der laufenden Betriebskontrolle [88].

Sedimentationsgeschwindigkeit.

Bei Verwendung einer geeigneten Zelle kann die Sedimentationsgeschwindigkeit von Suspensionen bestimmt werden, indem die D.K. einer im Vakuum entlüfteten Probe in bestimmten Zeiträumen gemessen wird. Unter der Annahme, daß die Änderung der D.K. proportional der Teilchenkonzentration ist, ist die zu einem bestimmten Zeitpunkt noch in Suspension befindliche Menge des festen Stoffes bestimmbar. Unter Berücksichtigung des STOKESschen Gesetzes ist man in der Lage, Korngrößenbestimmungen vorzunehmen, die untereinander in der Industrie des Tons, der Emaillen und Glasuren von größter Bedeutung sind [89].

In kurzen Worten sei auch
Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex
gegenübergestellt.

---

[88] A. PIEKARA, Kolloid-Ztschr. **49**, 97. Über Abhängigkeit der D.K. von Emulsionen . . . . (H_2O in Trafoöl). E. BERLINER und R. RÜTER, Ztschr. f. Mühlenwes. **5**, 168 (1929). Betrachtung über verschiedene Arten der Wasserbindung und Beschreibung einer neuen Schnellwasserbestimmung. E. BERLINER und R. RÜTER, Kolloid-Ztschr. **47**, 251 (1929). Über dielektrische Messungen als Schnellwasserbestimmung. G. STEINHOFF, Z. f. Spiritusindustrie, **57**, 145 (1934). Schnellwasserbestimmung in Stärkeprodukten. F. GARELLI und G. RACCIN, Ind. Chimica, **6**, 518 (1931). Schnellbestimmung von Wasser durch Messung der D.K. T. TAUSZ und H. RAMME, Kolloidchem. Beih. **39**, 58 (1933). Untersuchungen über die D.K. wasserhältiger Stoffe. P. BERGMANN, W. CLAUS und E. WALDSCHMIDT, Die Gießerei, 1934, Heft 34/35: Eine neuartige Methode zur Bestimmung des Wassergehaltes usw. R. BÜLL und J. H. MOC, Österr. Chem.-Ztg., **37**, Nr. 22 (1934). Dielektrische Untersuchungsmethoden im chemischen Laboratorium (siehe besonders: Exluanverfahren). Besonders sei hingewiesen auf die Broschüre der HAARDT & Co., A.-G., in Düsseldorf über die Schnellwasserbestimmung nach dem Exluanverfahren.

[89] P. BERGMANN, W. CLAUS und E. WALDSCHMIDT, Die Gießerei, 1934, Heft 33/34. Korngrößenbestimmung von Gießereisanden.

Für eine große Reihe von Stoffen, insbesondere Fette, ätherische Öle, Riechstoffe, hat neben dem optischen Drehungsvermögen der Brechungsindex eine große Bedeutung für die Prüfung und Beurteilung erlangt. Die Messung des Brechungsindex gehört zu den am vollkommensten ausgebildeten physikalischen Meßmethoden, so daß die Brechungsindices, obwohl sie sich untereinander zahlenmäßig nicht nennenswert unterscheiden, doch mit sehr großer Genauigkeit bestimmt werden können. Demgegenüber hat, wie schon in den letzten Abschnitten gezeigt wurde, die D.K. den einzigartigen Vorzug, eng und in durchsichtiger Weise von dem Bau des Moleküles abzuhängen. So werden gerade die für den Analytiker unangenehmsten Fragen, wie Isomerien, Bildung von Polymerisationsprodukten bei der Alterung, Substitutionen u. ä. einer exakten Messung zugänglich. Einige Beispiele zeigen klar die Überlegenheit der D.K.-Messung: In der folgenden Tabelle sind die D.K. und die Brechungsindices von Riechstoffen bezw. Bestandteilen ätherischer Öle gegenübergestellt. Während die Brechungsindices um ca. *6%* schwanken, variieren die D.K.-Werte um rund *900%*.

Stoff	D-K-	N_D
Dipenten	2,30	1,472
d-Limonen	2,36	1,475
α-Pinen	2,60	1,465
Terpentinöl	2,75	1,481
Kresolmethyläther	3,65	1,51
Phenyläther	3,90	1,583
Anisol	4,70	1,516
Zimtsäuremethylester	6,45	1,58
Cuminaldehyd	10,7	1,530
Benzaldehyd	18,0	1,546

Noch viele solcher Beispiele ließen sich anführen. Besonders hingewiesen sei aber noch auf die Versuche von Kowalew und Illiaronow betreffend die Alterung von Ölen, kontrolliert durch die Messung der D.K. Einige Zahlenwerte seien hier herausgegriffen, um die überaus wichtigen Ergebnisse zu illustrieren.

Stoff	frisch	1 Monat alt	2 Monate alt	3 Monate alt
Anisöl	3,69	4,73	8,00	9,85
Terpentinöl	2,56	3,89	5,28	6,66
Nelkenöl	8,28	8,13	8,04	7,95

Besonders wertvoll dürfte die Messung der D.K. zum Nachweis von Verfälschungen sein. So steigt z. B. die D.K. von Bittermandelöl (D.K. = 17,20) bei Zusatz von ca. 5% Mirbanöl auf 17.77, Pfefferminzöl (D.K. = 7,4) verändert seine D.K. bei Zusatz von ca. 9,5% Sassafrasöl auf 6,95. Es wird nur in den meisten Fällen nötig, die Konstanten der zu prüfenden Substanz bzw. ihrer

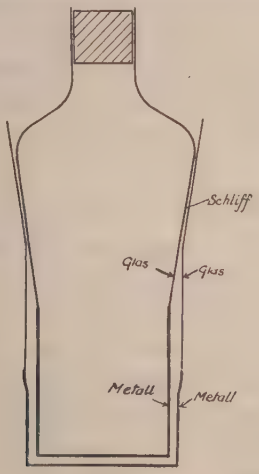


Fig. 32.

Mischungen mit in Betracht kommenden Zusatzstoffen zu bestimmen, eine Arbeit, die leicht in wenigen Stunden ausgeführt werden kann und die, ein für allemal ausgeführt, sehr komplizierte Analysen zu ersparen imstande ist.

Sinngemäß kann das eben Angeführte auch auf die fetten Öle übertragen werden. Es können so Verunreinigungen, Verharzungen, Polymerisationen und besonders auch kleine Feuchtigkeitsgehalte rasch und ohne Substanzverlust gemessen werden.

Die Eigenart des Meßverfahrens gestattet es, Betriebskontrollen laufend durchzuführen, sei es durch ständige Probeentnahme oder durch Verwendung einer Durchlaufzelle bei Destillationen usw.

Es sei auch in diesem Kapitel nochmals darauf hingewiesen, daß die Aufnahme einer vollständigen Destillationskurve bei ätherischen Ölen zu einem bestimmenden Merkmal führt, wie es kaum durch eine andere physikalische oder chemische Größe geboten wird [90].

Überwachung von Reaktionen.

Aus vorstehenden Ausführungen geht schon hervor, daß eine Reaktionskontrolle durch die Messung der D.K. möglich ist, ein Verwendungsgebiet, das in gleicher Weise bei der Forschungsarbeit im Laboratorium als bei der Betriebsüberwachung Bedeutung hat. Durch Einführung einer geeigneten Meßanordnung in das Reaktionssystem können Veresterungen, Verseifungen, Adsorptionen, Oxydationen, Kondensationen, Destillationen, Extraktionen in ihrem Verlauf kontrolliert werden [91].

D.K. in der Physiologie und Biologie.

Die vorliegenden Erkenntnisse über die Bedeutung der D.K. in der physiologischen Forschung würden schon heute eine viel umfangreichere Heranziehung der D.K. bei physiologischen bezw. biologischen Untersuchungen rechtfertigen. Leider fehlt eine Methode, um die D.K. in intaktem Gewebe exakt bestimmen zu können, ganz abgesehen von der Anwendung der D.K.-Messung im Bereich mikroskopischer Mengen und Größen. Sollen Analysen in physikalisch-chemischem Sinne interpretiert werden, wird ihre Bedeutung und Vollständigkeit durch die Messung der D.K. erhöht.

---

[90] T. G. Kowalew und W. W. Illiaronow, J. prakt. Chem. [N. F.] **135**, 305 (1932). Dielektrische Eigenschaften der ätherischen Öle im Zusammenhang mit deren Konstitution und ihren Bestandteilen. T. G. Kowalew, Untersuchungen über die D.K. von pflanzlichen Ölen und Firnissen. Staatlicher Handelsverlag, Moskau-Leningrad 1931. T. G. Kowalew, Ber. zentral.-wiss. Forsch.-Inst. Nahrungs- und Genußmittelind. Beilage S. 3 (1931). Änderung der Eigenschaften von Olivenöl usw.

[91] A. Bramley, Physical. Rev. [2] **25**, 858 (1925). Messung der Geschwindigkeit der Bromwasserstoffsynthese durch Kapazitätsänderung. S. a. L. Pauling, Physical Rev. [2] **27**, 181 (1926). P. Laurent, C. rend. hebd. Séances Acad. Sci. **199**, 582 (1934). Über die Benützung der D.K. zur Untersuchung von Reaktionen in organischen Lösungen.

Einige allgemeine Gesichtspunkte, die hier von Bedeutung wären, sind:

Die Ladung der Grenzfläche hängt im wesentlichen von der D.K. der angrenzenden Stoffe ab, der Stoff mit der größeren D.K. wird positiv gegenüber dem Stoff mit der kleineren D.K. (Coehnsche Regel).

Die Dissoziation eines in Lösung gebrauten Stoffes wächst mit der D.K. des Lösungsmittels, die Dissoziationskonstanten des gelösten Stoffes sind empirisch eine Funktion der dritten Potenz der D.K. des Lösungsmittels.

Der Zerteilungsgrad eines in Lösung gebrachten Stoffes hängt von der D.K. des Lösungsmittels ab, mit fallender D.K. besteht die Tendenz zum Übergang vom iondispersen Zustand in den molekulardispersen und eventuell kolloiden Zustand.

Die Sättigungskonzentration einer Elektrolytlösung geht symbat mit der D.K. des Lösungsmittels.

Löslichkeit und Mischbarkeit werden umso geringer, je größer die Differenz der D.K. ist.

Weiters gelten für die Anwendung der D.K.-Messung in der physiologischen und Biochemie natürlich auch alle Beziehungen der D.K. zu den Kolloiden, die im folgenden noch berührt werden sollen.

Es sei nochmals der Hinweis darauf gestattet, daß es eine der lohnendsten Aufgaben wäre, eine für dieses Gebiet geeignete Untersuchungsmethodik zu schaffen, die der Eigenart der hier auftretenden Probleme angepaßt wäre[92].

Die D.K. in der Kolloidchemie.

Obwohl, äußerlich betrachtet, Kolloidchemie und Mikrochemie in nicht sehr engen Beziehungen stehen, was in der spezifischen Methodik der Kolloidchemie begründet ist, seien hier dennoch einige Ergebnisse der D.K.-Forschung auf dem Gebiet der Kolloid-

[92] E. A. Hafner, Ber. ges. Physiologie, **34**, 754; Erg. d. Physiol. **24**, 566 (1926). Biologie und D.K. H. H. Waelsch, Protoplasma, **18**, 74 (1933). Die Sterbeziffern von Daphnia magna als Funktion der D.K. von Salzlösungen. J. Gicklhorn, Kolloidchem. Beih. **28**, 329 (1929). Die Beziehungen der D.K. zur Physiologie. R. Fürth, Kolloidchem. Beihefte, **28**, 314 (1929). Die für die Biologie verwendbaren Methoden zur Messung der D.K.

chemie angeführt. Insbesonders kann die Heranziehung der D.K.-Messung in größerem Umfang dem Physiologen und Biochemiker, dessen Forschungsgegenstand hauptsächlich durch im Wesen kolloide Gebilde dargestellt wird, ein neues, wertvolles Untersuchungsinstrument in die Hand geben.

Es sollen im folgenden einige wesentlich erscheinende Punkte hervorgehoben werden (im übrigen muß gerade bei diesem Kapitel speziell auf die Literatur verwiesen werden):

Die Viskosität und ihre Beeinflussung ist eine Funktion der D.K.

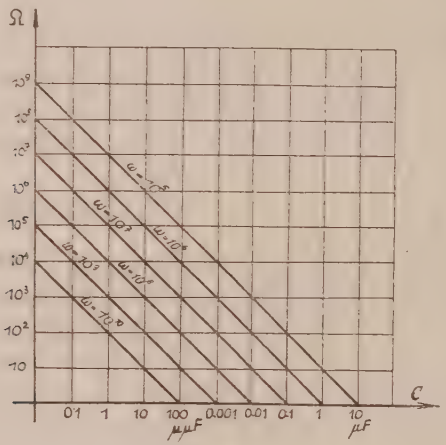


Fig. 33.

Die Stabilität, Peptisierbarkeit, Koagulierbarkeit von Solen werden durch die D.K. der beteiligten Stoffe und des Lösungsmittels beeinflußt. Die Dipolnatur eines Stoffes kann wesentlich für seine Wirkung als Stabilisator sein (W. O. Ostwald: Orientierungsstabilisation des Lösungsmittels).

Die Quellung, Hydratation, Dispersitäts- und Solvatationsgrad, Gelatinierungsvermögen sind bei organischen Stoffen (z. B. Seifen, Zellulosederivaten) eine direkte Funktion der D.K.

Durch Messung der D.K. konnten Schlüsse auf die Verteilung von reaktionsfähigen Gruppen (z. B. Amino- und Carboxylgruppen) auf der Oberfläche des Eiweißmoleküles gezogen werden.

Die fortschreitende Koagulation von Solen (durch eine Wechselstrombehandlung) war am Ansteigen der D.K. zu verfolgen.

Die partielle Dissolution des dispersen Anteiles drückt sich durch eine Verringerung des D.K.-Wertes aus. Im gleichen Sinne wirkt eine Erhöhung der Temperatur durch Erhöhung der Molekularbewegung.

Die D.K. von Emulsionen ist umgekehrt proportional dem Durchmesser der emulgierten Teilchen.

Die D.K. von Emulsionen, bei denen keine Sekundärerscheinungen auftreten, ist im Bereich sehr großer Verdünnungen eine praktisch lineare Funktion der Volumkonzentration des emulgierten Stoffes.

Auf Grund der Nichtgültigkeit des vorstehenden Satzes (z. B. bei Öl- und Vaselineemulsionen) kann auf eine richtende Wirkung der elektrischen Ladungen der emulgierten Teilchen auf die Dipolmoleküle der Flüssigkeit geschlossen werden.

Im allgemeinen ist die D.K. disperser Systeme höher als nach der Mischungsregel (Gleichung von LORENZ-LORENTZ) zu erwarten wäre.

An der Alterung von Aluminiumhydroxyd wurde nachgewiesen, daß ein Zusammenhang zwischen der Oberflächengröße und der Höhe der D.K. besteht: Die D.K. steigt mit zunehmender Oberflächengröße. Beim Übergang des amorphen in den kristallinen Zustand entstehen neue Oberflächen und die D.K. wird besonders dann stark erhöht, wenn das neue Gebilde (Kristallite) Dipole besonders hoher Momente zu bilden imstande ist.

Eine Dipolbildung an kolloiden Teilchen erfolgt durch Polarisation der FREUNDLICH'schen elektrokinetischen Doppelschicht. Sie ist also durch die Größe der Oberflächenladung beeinflußbar: Die D.K. steigt also mit zunehmender Ladung und umgekehrt.

Thixotrope Systeme erniedrigen beim Schütteln ihre D.K., die beim Thixotropwerden wieder ansteigt.

Sole oder Gele, die beim Stehen ihren Dispersitätsgrad ändern (Alterung) verkleinern ihre D.K. (z. B. Gelatine- und Eiweißlösungen).

An (Kaseïn)-Gelen wurde gefunden, daß bei zunehmendem Wassergehalt ein unverhältnismäßiger Anstieg der spezifischen Polarisation erfolgt, welcher einer Art „Überstruktur" zuzuschreiben ist: nämlich der Ausbildung von „Zellen" mit gut leitendem Inhalt, von relativ gut isolierenden Schichten umgeben.

Diese, die wichtigsten Erscheinungen der kolloiden Materie betreffende Auswahl zeigt wieder, welche Bedeutung der D.K. zukommt [93].

Vorstehende Zeilen wollen nur die Anregung gebracht haben, die Messung der D.K. als Hilfsmittel bei der Forschung, als in vielen Fällen bequeme Analysenmethode und zur Beschreibung von Vorgängen in größerem Maße heranzuziehen als bisher.

---

[93] Erste systematische Messungen der D.K.: J. Errera, Kolloid-Ztschr. **31**, 59 (1929); **32**, 157, 373 (1923); **51**, 104 (1930); Bull. Soc. chim. Belgique, **33**, 422 (1924). Die D.K. von kolloiden Lösungen. R. Fürth, Ann. d. Phys. [4] **70**, 63 (1923). R. Keller, Kolloid-Ztschr. **29**, 195 (1921); Biochem. Ztschr. **136**, 166 (1923).

Mischungsregel: W. John, Ann. d. Physik, **55**, 299 (1918). A. Piekara, Bull. Acad. Sci. A. 1929, 201; Kolloid-Ztschr. **49**, 97 (1929); **52**, 179 (1930); **59**, 13 (1932); **58**, 283 (1932); Physik. Z. **31**, 579 (1930). R. Keller, Kolloid-Ztschr. **29**, 193 (1921); **26**, 173 (1920); **27**, 255 (1920); Biochem. Ztschr. **115**, 134 (1921); Z. physik. Chem. **98**, 338 (1921).

D.K. der Sole: K. Lichtenecker, Physik. Z. **27**, 115 (1926). G. D. Rock und Klosky, J. physic. Chem. **33**, 143 (1928). R. Fricke, Kolloid-Ztschr. **56**, 166 (1931). L. Havestadt und R. Fricke, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 357 (1930); **196**, 120 (1931).

Emulsionen: A. Piekara, Kolloid-Ztschr. **49**, 97. Über die Abhängigkeit der D.K. der Emulsionen von der Volumskonzentration der dispersen Phase und vom Dispersionsgrad.

Sole mit polaren Teilchen: O. Blüh, Z. physik. Chem. **106**, 341 (1923). R. Weber, Z. Physik, **70**, 711 (1931). Hassel und Uhl, Z. physikal. Chem., Abt. B, **8**, 187 (1930). H. R. Kruyt, Kolloid-Ztschr. **33**, 218 (1923). A. Szegvari und E. Wigner, Kolloid-Ztschr. **33**, 218 (1923). J. J. Bikermann, Physik. Z. **27**, 769 (1926).

Lyophile Sole: Siehe: Keller, Fürth, Blüh, loc. cit. N. Bjerrum, Z. physikal. Chem. **110**, 656 (1924). P. Girard und Néda Marinesco, Compt. rend. Soc. Biol. **102**, 726 (1929). D.K. von Gelatinelösungen. Veränderungen des physikalischen Zustandes der Bestandteile und der Struktur mit dem P_H. A. und B. Piekara, Compt. rend. hebd. Acad. Sci. **198**, 803 (1934). Die thermische Hysterese der D.K. und der Leitfähigkeit von wässerigen Gelatinelösungen. N. Marinesco, Compt. rend. Acad. Sci. **188**, 1163 (1929). Über die Struktur von Gelatinelösungen. A. L. Ferguson, J. G. Malone, L. O. Case, J. chem. Physics, **2**, 94 (1934). D.K. wässeriger Gelatinelösungen.

Solvatation und D.K.: N. Marinesco, Journ. Chim. phys. **28**, 51 (1931); Kolloid-Ztschr. **58**, 285 (1932). W. Haller und H. Ortloff, Kolloid-Ztschr. **59**, 137 (1932). J. Errera, Journ. Chim. phys. **29**, 577 (1932). Proteine.

Hochmolekulare Stoffe: W. Gallay, Kolloid-Ztschr. **57**, 1 (1931). W. O. Ostwald und R. Riedel, Kolloid-Ztschr. **59**, 150 (1932).

Bestimmung des Molekulargewichtes: Siehe auch: Marinesco, loc. cit. B. M. Bloch und J. Errera, Physikal. Z. **33**, 767 (1933).

D.K. der Gele: Siehe: Fricke und Havestadt, loc. cit. H. Rallmann und W. Kreidl, Z. physikal. Chem., Abt. A, **159**, 322 (1932). G. S. Kistler, J. physikal. Chem. **35**, 815 (1931). W. Haller, Kolloid-Ztschr. **56**, 170 (1931). Kaseingele. H. Fricke, Physic. Rev. [2] **37**, 1714 (1931). Blut, Gewebe. J. Tausz und H. Rumm, Kolloidchem. Beihefte, **39**, 58 (1933).

Verschiedenes: P. Böning, Z. f. techn. Phys. **9**, 212 (1928). Scheinbare Änderung der D.K. technischer Isolierstoffe. P. Böning, Z. f. techn. Phys. **10**, 20 (1929). Die Abhängigkeit der D.K. technischer Isolierstoffe von der Frequenz. F. Keller, Z. f. techn. Phys. **13**, 237 (1932). Die D.K. von Gläsern in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung. D. W. Dye und L. Hartshorn, Proc. physic. Soc. London, **37**, 42 (1924). Die dielektrischen Eigenschaften von Glimmer. H. L. Curtis, A. T. MacPherson, A. H. Scott, Phys. Rev. [2] **33**, 1080 (1929). Die dielektrischen Eigenschaften des Kautschuks. Dieselben, Bur. Standards J. Res. **11**, 173 (1933). D.K., Leistungsfaktor und Leitfähigkeit von Verbindungen von gereinigtem Gummi und Schwefel. D. W. Kitchin, Rubber Age, **24**, 671 (1929). Elektrisches Verhalten von Kautschuk-Schwefelverbindungen. S. J. Truscott, Nature, **114**, 793 (1924). Dielektrische Mineraltrennung. L. Havestadt und R. Fricke, Z. anorg. allgem. Chem. **188**, 357 (1930). Über das dielektrische Verhalten von Oxydhydraten. E. Berliner und R. Rüter, Kolloid-Ztschr. **47**, 251 (1929).

Allgemeines: Wo. Ostwald, Kolloid-Ztschr. **45**, 56 (1928), I; **45**, 144 (1928), II; **45**, 331 (1928), III. Zur Kenntnis der Rolle von D.K., Polarisation und Dipolmoment in kolloiden Systemen, besonders in nicht wässerigen Dispersoiden (I). Über die Stabilitätsverhältnisse schwach solvatisierter reiner Organosole (II). Das Verhalten elektrolythaltiger Organosole (III). R. Fricke und L. Havestadt, Z. anorg. allg. Chem. **196**, 120 (1931). Beobachtungen zum dielektrischen Verhalten disperser Systeme. J. W. Williams, Phys. Rev. [2] **41**, 386 (1932). D.K. und Partikelgewicht. H. Fricke, Phys. Rev. [2] **37**, 1714 (1931). Die elektrische Leitfähigkeit und D.K. disperser Systeme. R. Fricke, Kolloid-Ztschr. **56**, 166 (1931). Das dielektrische Verhalten disperser Systeme. L. Ebert und E. Waldschmidt, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband, 1931. Über die Verfolgung von Adsorptionsvorgängen in verdünnten wässerigen Lösungen mit Hilfe von dielektrischen Messungen. P. Rehbinder, Z. physik. Chem. **129**, 161 (1927). Grenzflächenaktivität und Dielektrizitätskonstante. H. Kallmann und K. E. Dorsch, Z. physikal. Chem. **126**, 305 (1927). Messung der D.K. dünner Schichten. T. Nauty und M. Valet, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. **194**, 883 (1932). Die D.K. von kolloiden Lösungen.

Zahlenwerte von Dielektrizitätskonstanten siehe in: 1. Landolt-Börnstein-Roth-Scheel, Physikalisch-chemische Tabellen. 2 Bde., 3 Ergänzungsbände, Julius Springer, Berlin. 1923—1936. 2. International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology by the National Research Council of the United States of America. McGraw-Hill Book Comp., New York and London, 1926—1933.

Mitteilungen über Vorträge mikrochemischen Inhalts etc.

Über gegenseitige Beziehungen zwischen wissenschaftlich-chemischer Arbeit und Mikroanalyse.

In einem für die *Societas Microchemica*, C. S. R., am 13. November 1936 gehaltenen Vortrage entwarf Prof. D. J. V. Dubský ein Bild über die verschiedenartigen Beziehungen zwischen experimenteller Arbeit und Mikroanalyse, wie er sie im Laufe seiner wissenschaftlichen Arbeiten in der Zeit von 1907 bis 1936 selbst beobachten konnte. Als Assistent von Alfred Werner in Zürich (Entdeckung der Violeo- und Jodopentaminsalze), sowie auch als Mitarbeiter von A. P. N. Franchiment in Leiden gewann er einen tiefen Einblick in die Schwierigkeiten der experimentellen Arbeit, die damals, ehe es eine Mikroanalyse gab, nur mit großen Mengen Ausgangsmaterial gemeistert werden konnte; die Aufklärung der in Spuren vorhandenen Nebenprodukten war erst nach Einführung der Mikroanalyse möglich.

Auf Veranlassung von A. Werner erlernte er die Pregl'sche Mikroanalyse und führte sie in Zürich ein. Zunächst war seinen Mitarbeitern mit diesen Methoden kein Erfolg beschieden und die Arbeiten wurden wieder eingestellt (1912). Einige Jahre später war Prof. Dubský durch seine Untersuchungen über die Ketopiperazine gezwungen, die Mikroanalyse abermals, diesmal selbst, in Angriff zu nehmen und konnte seine Bemühungen erfolgreich abschließen. Aus dieser Zeit stammen die von Prof. Dubský ausgearbeiteten Vereinfachungen in der Mikro-Elementaranalyse, die auch in vielen anderen Instituten mit Erfolg eingeführt wurden; auf Verlangen von Prof. R. Willstätter wurden diese Methoden im Dezember 1916 veröffentlicht.

Der Vortragende wies darauf hin, daß er die Mikroanalyse stets nur als ein Hilfsmittel für die Durchführung seiner wissenschaftlichen Arbeiten betrachtete. F. Pregl war dagegen bemüht, die Mikromethoden auf die größtmöglichste Vollkommenheit zu bringen. Die zahlreichen, zum Teil sehr wesentlichen Verbesserungen und Abänderungen, die andere Forscher auf diesem Gebiete durchführten, lassen eine deutliche Parallele in dem Entwicklungsgang der organischen Mikro- und Makroanalyse erkennen.

Im Zusammenhang damit wurde auf die IV. Auflage von Pregls Buch über die quantitative organische Mikroanalyse verwiesen, über welche in einer holländischen Buchbesprechung (Chem. Weekbl. **33**, 535 [1936]) gesagt wird: „Vollständig ist das Buch leider nicht. Die in vielen Laboratorien angewandte Mikro-Stickstoffbestimmung (Dumas) nach Dubský wird darin z. B. nicht genannt."

In seinen weiteren Ausführungen befaßte sich dann der Vortragende mit den Forschungen auf dem Gebiete der Tüpfelanalyse. In Zusammenhang damit wurden die großen Verdienste F. Feigls und seiner Mitarbeiter hervorgehoben, die im analytischen Forschungsinstitut der Masaryk-Universität in Brünn anregend und befruchtend wirkten.

MIKROCHEMISCHES SYMPOSIUM DER NEW YORK SECTION DER AMERICAN CHEMICAL SOCIETY UND ANGEGLIEDERTER ÖRTLICHER CHEMISCHER VEREINIGUNGEN.

(11. Dezember 1936.)

Auf Anregung von Dr. L. W. Bass, Vorstand der Ortsgruppe, wurde anläßlich des Dezember-Treffens der New York Section der amerikanischen chemischen Gesellschaft ein Symposium über Mikrochemie veranstaltet, an dem ungefähr 550 Personen teilnahmen. Die Zusammenkunft wurde in den Räumen des Washington Square College abgehalten; Professor W. C. MacTavish, Vorstand der chemischen Abteilung, übernahm den Großteil der Vorbereitungen und fungierte als Gastgeber. Dem gemeinsamen Abendessen, das in der Cafeteria des College serviert wurde, war durch die Anwesenheit der Vorstandsmitglieder der amerikanischen chemischen Gesellschaft ein besonderes Gepräge verliehen. Eingetroffen waren u. a. der Präsident Dr. E. Bartow (State University of Iowa, Iowa City), der Präsident für 1937 Dr. E. R. Weidlein (Mellon Institute, Pittsburgh), Sekretär und Geschäftsleiter Dr. Ch. L. Parsons (Washington, D. C.), Schatzmeister R. T. Baldwin (New York) und die Vereinsdirektoren Th. Midgeley, Jr. (Ethyl Gasoline Corporation), Dr. E. E. Reids (John Hopkins University, Baltimore), Dr. H. H. Willard (University of Michigan, Ann Arbor), Dr. R. E. Wilson (Panamerican Petroleum and Transport Corporation).

Einstündige Vorträge und Demonstrationen, die z. T. wiederholt wurden, folgten zwischen 8 und 10 Uhr abends gleichzeitig in vier Hörsälen.

Robert Chambers und M. J. Kopac (Washington Square College): Die physikalischen Eigenschaften lebender Zellen und die Ausführung chemischer Reaktionen in lebenden Zellen.

Die Versuche wurden an verhältnismäßig großen Einzelzellen von ca. 0,1 mm Durchmesser, wie Süßwasseramöben, Seestern- und Seeigeleiern, vorgenommen. Das tatsächliche Vorhandensein einer Oberflächenhaut des Plasma konnte auf verschiedene Weise gezeigt werden. Beispielsweise besitzt die Plasmaoberfläche eine vom übrigen Plasma verschiedene Durchlässigkeit für Farbstoffe. Wird die Lösung eines ungiftigen Farbstoffes, der normalerweise nicht in die Zelle einzudringen vermag, in eine lebende Zelle injiziert, so breitet sich die Färbung durch die ganze Zelle gleichmäßig aus; an den Grenzflächen der Zelle gelangt aber die Diffusion zu einem Stillstand. Die auswählende Permeabilität der Plasmahaut (permeabel für CO_2 und NH_3, undurchlässig für Wasserstoff- und Hydroxylionen) verursacht, daß das Innere des Seesterneies nach dem Einlegen in Bikarbonatlösung durch das Eindringen von CO_2 eine saure Reaktion annimmt. Wird die Bikarbonatlösung in das Innere der Zelle injiziert, so bleibt der Zellinhalt alkalisch.

Das Protoplasma der lebenden Zelle ist fähig, kleine Verletzungen der Oberfläche auszuheilen. Wird jedoch eine Zelle mit einer sehr raschen Bewegung angestochen, so scheint dies einen Zerfall der Oberflächenhaut zur Folge zu haben; das freigelegte Zytoplasma beginnt sich im umgebenden Tropfen zu verteilen. Zuweilen aber bildet sich um eine Teil des unverletzten

Plasmas eine frische Haut und es resultiert eine stark verkleinerte, aber lebensfähige Zelle.

Wässerige Lösungen diffundieren durch das Zytoplasma der verschiedensten Zellarten, was darauf hindeutet, daß eine kontinuierliche wässerige Phase im Zytoplasma existiert. Wird das Innere einer unterkühlten Zelle mit einem Eiskristall angeimpft, so breiten sich federförmige Eiskristalle von der Impfstelle durch das Plasma aus.

Zum Zwecke des Studiums der Verteilung der enzymatischen Wirksamkeit in der Zelle gingen H. HOLTER und M. J. KOPAC derart vor, daß sie Amöben in einer 2%igen Stärkelösung suspendiert zentrifugierten. Die Stärkelösung, die ungefähr dasselbe spezifische Gewicht hat wie die Zellen, hindert die Zerstörung der Amöben durch das Zentrifugieren. Die Amöben werden jedoch unter der Einwirkung der Zentrifugalkraft eiförmig; die dichteren Anteile der Zelle, wie Granulen und Kristalle, sammeln sich am zentrifugalen Pol, während die fettigen Anteile sich an den zentripetalen Pol begeben. Die zentrifugierten Amöben wurden unter Benutzung des Mikromanipulators in der Äquatorebene durchgeschnitten und die Hälften getrennt, unter Benutzung der mikromaßanalytischen Methoden von LINDERSTRØM-LANG auf ihre enzymatische Wirksamkeit untersucht.

Die Ausführungen wurden durch Filmvorführungen illustriert. Die kinematographische Registrierung gestattet die Verlangsamung der oft sehr schnell verlaufenden Vorgänge und dadurch ein eingehenderes Studium derselben.

H. W. HERMANCE (Bell Telephone Laboratories): Papier als Träger analytischer Reaktionen.

Die Erfassungsgrenzen der üblichen Tüpfelreaktionen können durch geeignete Ausführung ungefähr tausendfach verbessert werden. Die bemerkenswerte Empfindlichkeit der Tüpfelreaktionen auf Papierunterlagen erklärt sich durch die Adsorption der Niederschläge als dünner Film auf den Papierfasern.

Eine wertvolle Neuerung ist die Benutzung von Reagenspapieren, die das Reagens, ähnlich wie der Sulfidfaden von F. EMICH, in der Form schwerlöslicher Verbindungen enthalten. Es wird dadurch der Vorteil gewonnen, daß ein im Papier diffundierender Probetropfen die Verteilung des Reagens im Papier nicht ändert, ein Umstand, der für die Ausführung von Trennungen sehr wichtig ist. Die Verwendung schwerlöslicher Reagenzien bietet Vorzüge bei der Herstellung von Kontaktdrucken; bei dem später zu erwähnenden automatischen Trennungsverfahren unter Benutzung von Filtrierpapierstreifen ist sie unerläßlich. Die Imprägnierung von Reagenspapieren mit schwerlöslichen Salzen bietet oft auch den Vorteil, daß derartige Papiere besser haltbar sind als solche, die mit leichtlöslichen Alkalisalzen hergestellt sind. Schließlich bieten schwerlösliche Salze den Vorteil, daß sie im Probetropfen nur die durch die Löslichkeitsverhältnisse bedingten Konzentrationen der reagierenden Ionen erzeugen können; die Konzentration des wirksamen Ions kann überdies durch geeignete Auswahl des schwerlöslichen Salzes reguliert werden, wodurch eine Verbesserung der Spezifität der Probe infolge Einschränkung der möglichen Reaktion erzielt werden kann.

Kaliumxanthatpapier ist beispielsweise von wenig Wert, da es sich rasch zersetzt und außerdem Fällungen mit fast allen Schwermetallen gibt. Imprägnierung mit Kadmiumxanthat hingegen gibt ein haltbares Reagenspapier, das überdies nur mit Kupfer und Molybdän reagiert. Zur Kontrolle der Sulfidionenkonzentation werden ZnS, CdS und Sb_2S_3 für die Herstellung von Reagenspapieren verwendet. Zink- und Kadmiumferrozyanid werden an Stelle des Kaliumsalzes verwendet, Silberchromatpapier dient als Reagens auf Halogenion etc. Eine Verlangsamung der Reaktionen infolge der Schwerlöslichkeit der Reagenzien wird nur in Fällen beobachtet, in denen die Löslichkeitsprodukte von Reagens und Reaktionsprodukt von annähernd gleicher Größenordnung sind. Im allgemeinen bewirkt die feine Verteilung des Reagens eine ausreichende Lösungsgeschwindigkeit.

Die Versuchsanordnung von GOPPELROEDER wurde ausgebaut und in bemerkenswerter Weise nutzbar gemacht. Beim Aufsteigen einer Flüssigkeit in einem Filtrierpapierstreifen ist die Steighöhe im praktischen Versuch in der Regel durch das Gleichgewicht zwischen Steiggeschwindigkeit und Verdunstungsgeschwindigkeit bestimmt. Größere Steighöhen können erreicht werden, wenn man die Verdunstung durch Umgeben des Filtrierpapierstreifens mit einem engen Rohr verhindert. Trifft man überdies Vorsorge, die Verdunstung an irgend einer Stelle des Streifens durch Überleiten erwärmter Luft beliebig steigern zu können, so ist man in der Lage, die Steighöhe willkürlich zu bestimmen. Von den Anwendungen dieser Arbeitsweise seien zwei Beispiele herausgegriffen.

Für den Nachweis von Nickelspuren in Stahl wurde ein Filtrierpapierstreifen benutzt, dessen unterer Teil mit $BaCO_3$ imprägniert war, während der obere Teil Dimethylglyoxim enthielt. Der Anstieg der Lösung einer Probe des Stahles in diesem Papierstreifen wurde derart reguliert, daß die Lösung in dem mit Glyoxim imprägnierten Teil des Streifens verdunstete. Das Eisen wurde in der $BaCO_3$-Zone zurückgehalten und der rote Niederschlag von Nickeldimethylglyoxim erschien in der Verdunstungszone, in der sich das Nickelion ansammelte.

Zur Analyse der Korrosionsprodukte an elektrischen Kontakten wurden die Korrosionsbeläge auf einem Filtrierpapierstreifen (1 cm vom unteren Ende) abgestreift. Durch Eintauchen des Endes des Streifens in organische Lösungsmittel wurden einerseits Schmieröle und teerige Bestandteile, und andererseits Seifen extrahiert und in getrennten Verdunstungszonen etwa 12 und 10 cm über dem Ausgangsmaterial quantitativ gesammelt. Dann wurde das Ende des Streifens in Wasser getaucht und die wasserlöslichen Salze in einer Verdunstungszone etwa 8 cm über dem Ausgangsmaterial gesammelt. Nach dem Trocknen des Streifens wurde der Rückstand mit HNO_3 behandelt, worauf eine zweite Extraktion mit Wasser folgte, bei der die Verdunstungszone wiederum tiefer verlegt wurde. Derart wurden die Fraktionen Schmieröle und Teer, Seifen, Wasserauszug, HNO_3-Auszug und unlöslicher Rückstand in übereinanderliegenden, räumlich getrennten Zonen quantitativ gesammelt. Die Fraktionen wurden schließlich aus dem Streifen herausgeschnitten und getrennt der Mikroanalyse unterworfen.

Die technische Verwendung der skizzierten Arbeitsmethoden wurde durch episkopische Projektion zahlreicher Originalproben (Steigversuche, Kontaktdrucke mit und ohne Benutzung anodischer Auflösung der untersuchten Oberfläche) demonstriert. Ein REICHERT Epidiaskop wurde hierzu von der Fa. PFALTZ und BAUER, N. Y., zur Verfügung gestellt.

RALPH H. MÜLLER und R. L. GARMAN (Washington Square College): Die Anwendung der Elektronenröhren für chemische Untersuchungen und technische Betriebe.

Die selbstregistrierende Waage ist seit langem in technischen Betrieben in Gebrauch und die automatische Wägung von größeren Materialmengen bietet keine besonderen Schwierigkeiten. Nun wurde eine analytische Waage derart eingerichtet, daß sie die automatische Registrierung von Gewichtsänderungen von mehreren hundert Milligrammen gestattet. Eine Kettenwaage (chainomatic balance) von SEEDERER KOHLBUSCH wurde mit einer photoelektrischen Einstellungskontrolle versehen. Das elektrische Signal betätigt einen Elektromotor, der die am Balken angebrachte Kette entsprechend verlängert oder verkürzt. Durch die gleichzeitige Verschiebung eines Schleifkontaktes auf einem Meßdraht wirkt sich die vorgenommene Veränderung der Kettenlänge als eine Spannungsänderung aus, die von einem Spannungsmesser (recording potentiometer von LEEDS und NORTHROP) andauernd registriert wird. Eine Einstellungsgenauigkeit von $\pm 0{,}1$ mg wird erzielt. Die Einrichtung empfiehlt sich besonders für das Studium langsamer Gewichtsänderungen, wie sie z. B. bei Adsorptionserscheinungen vorkommen.

Für die automatische Registrierung der Lichtintensitätsverteilung im Spektrum (Spektrophotometrie) wird das von einem Monochromator gelieferte Spektrum durch eine schnell rotierende, ablenkende Linse auf einen Spalt geworfen. Hinter dem Spalt befindet sich eine Photozelle, die einen Strom erzeugt, der der jeweiligen Lichtintensität streng proportional ist. Dieser Strom wird erst entsprechend verstärkt und dann einem Oszillographen zugeführt, in dem ein den Stromstärkeschwankungen entsprechend abgelenkter Kathodenstrahl auf einen Fluoreszenzschirm aufgefangen wird. Die Ordinaten des Fluoreszenzbildes (Kurve) stellen die Lichtintensitäten und die Abszissen die zugehörigen Wellenlängen dar. Die Korrekturen, welche durch die der Lichtquelle eigentümliche spektrale Energieverteilung und durch die mit dem Spektralgebiet wechselnde Empfindlichkeit der Photozelle bedingt sind, werden durch photoelektrische Kompensation automatisch durchgeführt. Da der Kathodenstrahl nur etwa 0,01 Sekunde zur einmaligen Aufzeichnung der Lichtintensitätsverteilungskurve benötigt und die Aufzeichnung in rascher Folge wiederholt, erscheint die Verteilungskurve sichtbar auf dem Fluoreszenzschirm. Zum Vergleich sei angeführt, daß das bisher am schnellsten arbeitende selbstregistrierende Spektrophotometer von A. C. HARDY zwei Minuten zur Aufnahme einer Intensitätsverteilungskurve braucht.

Zur Viskositätsbestimmung durch Messung der Fallgeschwindigkeit einer Kugel wurde eine Einrichtung derart getroffen, daß die fallende Kugel einen Schwingungskreis steuert und dadurch die Schwingungsfrequenz ändert. Mittels

eines Thyratrom-Umformers wird die Frequenzänderung zum Ein- und Ausschalten einer Stoppuhr benutzt. Die Fallzeit kann derart mit einer Genauigkeit von ± 0,002 Sekunden bestimmt werden.

Von weiteren Anwendungen der Elektronenröhren wurden ein photoelektrisches Sortierungsgerät, ein Apparat zur Regulierung der Wasserstoffionenkonzentation in einer dunkel gefärbten Chromlösung, die Fernübertragung von Farben (Telekolorimeter) und ein photoelektrischer Tropfenzähler vorgeführt.

A. A. Benedetti-Pichler (Washington Square College): Mikromethoden in der analytischen Chemie.

Der Vortrag versuchte einen allgemeinen Überblick über das Feld der mikrochemischen Analyse zu geben. Zur Illustration der Anwendung der von F. Emich entwickelten Arbeitsmethoden diente die Besprechung der Analyse eines roten Pigmentes, das in manchen Inschriften, der bei den Ausgrabungen in Yin Hsü gefundenen Schildkrötenschalen und Knochen sichtbar ist. Die aus der Zeit von 1400 bis 1100 v. Chr. stammenden Knochenfragmente enthalten Orakelsprüche eingeschnitten, und die Einschnitte sind teils mit einem schwarzen, teils mit einem zinnoberroten Pigment ausgefüllt.

Mit Hilfe eines vereinfachten Leitz'schen Manipulators wurden einige Teilchen des roten Pigmentes mit einer Stahlnadel losgekratzt und dann mit einer Glasnadel in ein auf einem Objektträger befindliches Wassertröpfchen übertragen. Mikroskopische Untersuchung zeigte ein Gemisch von zinnoberroten und von hellgefärbten Teilchen, das auch nach Ansäuern mit HCl (Räuchern) unverändert blieb. Die hellen Teilchen zeigen deutliche Doppelbrechung und stammen vermutlich aus dem Löß, in dem die Funde durch Jahrtausende begraben waren. Da die Farbe der roten Teilchen auf Zinnober hinwies, wurden die hinterbliebenen Teilchen nach dem Verdunsten des Tropfens mit $CaCl_2$-Lösung behandelt und Bromdämpfen ausgesetzt. Die roten Teilchen lösten sich vollständig auf und nach kurzer Zeit wurde eine reichliche Kristallisation von Gips unter dem Mikroskop festgestellt. Hiermit war die Gegenwart von Schwefel nachgewiesen. Nach vollständiger Verdunstung des Probetröpfchens wurde der Rückstand in verdünnter HCl aufgenommen, die Lösung in eine Kapillare eintreten gelassen, ein Stück eines feinen Kupferdrahtes zugesetzt und die Kapillare nach beiderseitigem Zuschmelzen auf dem Wasserbade erhitzt. Die Amalgamierung des Kupferdrahtes konnte mit freiem Auge eben wahrgenommen werden. Erhitzen des gewaschenen und getrockneten Drahtes in einer fein ausgezogenen Kapillare gab einige mikroskopische Quecksilbertröpfchen. Die Quecksilbermenge war der Schwefelmenge schätzungsweise äquivalent. Somit waren die roten Teilchen eindeutig als HgS identifiziert.

Das schwarze Pigment anderer Inschriften besteht aus einem organischen Material, dessen Herkunft jedoch nicht ermittelt werden konnte. Es wird angenommen, daß das schwarze Pigment von dem Blut von Opfertieren stammt. Der negative Ausfall der Teichmann'schen Häminprobe kann natürlich nicht als Gegenbeweis betrachtet werden.

In diesen Analysen wurde mit so wenig Material das Auslangen gefunden, daß selbst eine mikroskopische Untersuchung der Inschriften nicht den Beweis erbringen könnte, daß eine chemische Analyse je ausgeführt wurde.

J. T. Bryant und J. R. Rachele (Washington Square College): **Filmvorführungen zur Demonstration der Arbeitsweisen der qualitativen Mikroanalyse.**

Die von A. A. Benedetti-Pichler hergestellten Filme sind zur Einführung in der Arbeitstechnik der mikrochemischen qualitativen Analyse bestimmt. Die vorgeführten Methoden wurden von F. Emich und seinen Mitarbeitern ausgebildet. In einer zweistündigen kontinuierlichen Vorführung wurden gezeigt: Die fraktionierte Destillation eines Tropfens von 50%igem Alkohol und die Bestimmung der Siedepunkte der erhaltenen Fraktionen; das Auslesen der Gemengebestandteile eines Pulvers unter dem Mikroskop; die vollständige qualitative Analyse der Silbergruppe auf dem Objektträger und die qualitative Analyse der Silbergruppe mit Schätzung der quantitativen Zusammensetzung in Zentrifugierröhrchen. Außerdem wurde die mikrovaporimetrische Bestimmung des Molekulargewichtes von Benzoesäure nach der Methode von J. B. Niederl und Mitarbeitern im Filme vorgeführt.

Eine ungezwungene Zusammenkunft der Teilnehmer in den Gesellschaftsräumen des College gab nach Beendigung der Vorträge Gelegenheit zu angeregtem persönlichen Meinungsaustausch.

A. A. Benedetti-Pichler, New York.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU zusammen mit Ing. O. KERMAUNER. *Qualitative anorganische Mikroanalyse.* 14-tägig, alljährlich zu Ende des Sommersemesters.

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS und Dr. M. K. ZACHERL: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach Pregl.* Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für biochemische Technologie an der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben in Graz.

Prof. Dr. F. FUHRMANN im Verein mit Prof. Dr. G. GORBACH und Dozenten Dr. J. DONAU: *1. Kurs über quantitative anorganisch-mikrochemische Analyse; 2. Kurse über die wichtigsten biochemischen Mikromethoden.*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Prof. Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);

b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

ITALIEN:

BOLOGNA:

Istituto di Chimica Generale della R. Università. Vorstand: Prof. Dr. M. BETTI. Privatdozent Dr. P. PRATESI: *Quantitative organische Mikroanalyse nach Pregl. — Untersuchungen auf dem Gebiete der Makro- und Mikrokolorimetrie.* (Der auch praktische Unterrichtsmöglichkeit bietende Kurs wird als einmonatiger Ferialkurs in den Osterferien oder vom 15. September bis 15. Oktober abgehalten.)

POLEN:

KRAKÓW (KRAKAU):

Jagellonische Universität.

Privatdozent Dr. techn. A. BOLLAND: *Mikrochemische Analyse.*

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁC: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Ana-*

lyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.

PRAHA (PRAG):

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Deutschen Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

Mineralogisches Institut der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. R. NOVÁČEK: *Mikrochemische Methoden in Mineralogie.* Außerdem stetige Möglichkeit für spezielle Arbeiten in der qualitativen und quantitativen mineralogischen Mikrochemie.

Chemisches Institut der medizinischen Fakultät der Karls-Universität.

Privatdozent Dr. A. RICHTER: *Mikroanalyse (Asche)*, 1st. Vorlesung.

NEW YORK:

(Eine umfassende Zusammenstellung über Kurse in der Mikrochemie und chemischen Mikroskopie in den Vereinigten Staaten wird in einer späteren Ausgabe folgen.)

NEUSEELAND:

DUNEDIN:

Microchemical Bureau.

TH. A. THOMSON, Director: *Tüpfelanalyse and Inorganic Microchemistry.*
E. M. THOMSON, B. A., B. Sc., B. H. Sc.: *Biochemistry.*

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8., völlig neu bearbeitete Auflage. Herausgegeben von der DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT. Verlag Chemie. Berlin.

Es gibt heute für das Gesamtgebiet der Chemie zwei unentbehrliche Handbücher, den „BEILSTEIN" für die organische Chemie, den „GMELIN" für die anorganische Chemie. Wenn nun seit einigen Jahren eine Neuauflage des altbekannten Handbuches der anorganischen Chemie von GMELIN erscheint, so wird jeder Chemiker gespannt sein, wie die verdienstvollen Herausgeber bei diesem Werk den Riesenstoff des chemischen Schrifttums bewältigt haben. Um es gleich vorwegzunehmen, alle Erwartungen, die man an ein solches Handbuch knüpft, werden nicht nur erfüllt, sondern es handelt sich bei dieser Neuauflage um eine unvergleichliche Leistung, die einfach alles überbietet, was bisher an Sammelwerken über die anorganische Chemie erschien. In lückenloser Folge werden bei jedem einzelnen chemischen Element die Entdeckungsgeschichte, das Vorkommen, die Bildung, Darstellung und technische Gewinnung, die physikalischen Eigenschaften, das chemische und elektrochemische Verhalten, der Nachweis, die Bestimmung und schließlich die chemischen Verbindungen des Elementes abgehandelt. Dabei erfolgt bei jedem Abschnitt eine überaus geschickte Unterteilung des Stoffes, wodurch es jedem Benützer des Werkes ermöglicht wird, mühelos die Literatur des gewünschten Gebietes zu finden. Es sei hier bemerkt, daß aus über 300 in- und ausländischen Zeitschriften der Stoff verarbeitet wurde. Die Kennzeichnung jedes Elementes durch zahlenmäßige Angaben seiner Eigenschaften ist nicht nur für jeden Chemiker sehr wertvoll, sondern auch für Physiker und Techniker wichtig, es sei hier etwa auf die atomphysikalischen Daten für die Spektren der Elemente und die technischen Daten über Härte, Schmelzpunkt, elektrische Leitfähigkeit usw. hingewiesen Der analytische Chemiker und speziell der Mikroanalytiker wird naturgemäß sein Hauptinteresse dem Nachweis und der Bestimmung der Elemente zuwenden. Gerade die für den Nachweis kleinster Mengen wichtige Literatur über mikroskopische und spektroskopische Methoden sowie der Tüpfelreaktionen ist im neuen GMELIN sorgfältig berücksichtigt. Auch die gewöhnlichen qualitativen Methoden mit anorganischen und organischen Reagenzien sind angeführt. Bei der Literatur über die quantitativen Bestimmungsmethoden der Elemente sind die Verfahren der Gewichts-, Elektro-, Maß- und Gasanalyse und auch die kolorimetrischen, potentiometrischen und sonstigen physikalischen Verfahren zu finden; die Verfahren der quantitativen Mikroanalyse sind nicht gesondert angeführt. Es wird auch das Prinzip eines jeden analytischen Verfahrens kurz zitiert, ebenso

ist das Schrifttum über die Trennungen von anderen Elementen zusammengestellt. Bei den einzelnen Verbindungen der Elemente sind auch analytisch wichtige Eigenschaften, wie Löslichkeit, Flüchtigkeit, Verhalten beim Erhitzen und gegen Säuren angeführt. Dem Referenten liegen vom neuen GMELIN 10 Lieferungen vor, die im nachstehenden kurz speziell charakterisiert werden sollen.

Stickstoff (System-Nummer 4: Lieferung 1 bis 4).

Die für Agrikulturchemiker und Biochemiker besonders in Betracht kommende Literatur über die Umwandlungen von Stickstoff und seinen Verbindungen im Boden hat in diesem Werke auf 40 Seiten wohl die umfassendste und modernste Darstellung gefunden. Der Analytiker findet die Literatur über Nachweis und Bestimmung des elementaren Stickstoffes, der Stickstoffwasserstoffsäure, der Stickstoffoxyde, des Hydroxylamins und der Stickstoffsäuren.

Kalium (System-Nummer 22: Lieferung 1).

Beinhaltet das Element Kalium und seine Verbindungen mit Wasserstoff und Sauerstoff. Bemerkenswert ist eine genaue topographische Übersicht der Kalisalzlagerstätten. Bei der analytisch-chemischen Literatur sind auch die speziellen Untersuchungsmethoden des Kaliums in Natur- und Kunstprodukten erwähnt.

Ammmonium (System-Nummer 23: Lieferung 1 und 2).

Hier sind die Nachweis- und Bestimmungsmethoden des Ammoniaks, des Ammoniumions, des Hydrazins, des Hydrazoniumions und des Hydroxylammoniums zu finden.

Gallium (System-Nummer 36).

Da die Chemie der seltenen Elemente infolge ihrer zunehmenden praktischen Verwertung immer wichtiger wird, ist es sehr zu begrüßen, daß diese im neuen GMELIN eine eingehende Berücksichtigung finden. Im vorliegenden Band ist auf die ausführliche Darstellung des Vorkommens und der technischen Gewinnung des Galliums hinzuweisen. Die analytische Chemie des Galliums ist bis auf die neueste Literatur übersichtlich gesammelt.

Indium (System-Nummer 37).

Auch hier hat man von diesem seltenen Element wie beim Gallium eine erstmalige umfassende Monographie.

Uran (System-Nummer 55).

Dieses Element wird hinsichtlich seines Vorkommens und seines radioaktiven Verhaltens besonders genau behandelt. Außer den chemischen sind auch die physikalischen Prüfungsmethoden für Nachweis und Bestimmung angeführt. Der Physikochemiker findet in den Kapiteln über Uranisotope und Transurane die allerneueste Literatur dieses Gebietes der Atomphysik.

Überblickt man zusammenfassend die Neuauflage des GMELIN, von der schon eine stattliche Zahl von Bänden erschienen ist, so kann man dem Verlag und den Mitarbeitern an diesem großen Werk nur danken und ihnen wünschen, daß ihre Arbeit mit der Vollendung des Handbuches gekrönt werde, ihnen zur Ehre und allen Chemikern zum Nutzen. Es stellt für jede größere chemische Bibliothek ein unentbehrliches Nachschlagewerk dar und ist buchtechnisch hervorragend ausgeführt.

W. REIF, Wien.

Leitfaden für die pharmakognostischen Untersuchungen im Unterricht und in der Praxis. Herausgegeben von R. WASICKY, unter Mitarbeit von R. FISCHER, L. FUCHS, R. Jaretzky, L. KOFLER, H. LEONHARDT, AD. MAYRHOFER und R. WASICKY. 2 Teile. 1. Mit 88 Abb. im Text. VII, 257 S. gr. 8°. — 2. Mit 280 Abb. im Text und 2 farb. Tafeln. VIII, 420 S. gr. 8°. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien. 1936. Preis in 1 Bd. gebunden RM. 24.—.

Mit diesem Buche liegt zum erstenmal in handlicher Form eine vollständige Sammlung der theoretischen Grundlagen der Drogenuntersuchung sowie der zugehörigen praktischen Methoden vor. Der erste Teil (257 S.) beschäftigt sich mit Pflanzen- und Tierdrogen und deren Untersuchung mit unbewehrten Sinnen sowie mit Lupe und Mikroskop. Der Aktualität des Buches entspricht die eingehende Beschäftigung mit den tierischen Drogen, die durch die Organtherapie ja erst in jüngster Zeit Eingang in die Medizin gefunden haben. Sehr ausführlich werden auch die histochemischen Methoden behandelt; dies ist einleuchtend, da mit dem Nachweis der Anwesenheit der Drogeninhaltsstoffe deren Wert steht und fällt. In diesem großen Abschnitte erweist sich die Überlegenheit und allgemeine Anwendbarkeit mikrochemischer Methoden, die sich bei allen Bestimmungen eingebürgert und durchgesetzt haben. Von physikalischen Methoden mußten Besprechungen der Mikrosublimation, von Mikroschmelzpunkt und -destillation zu Wort kommen. Den physikalischen und chemischen Wertbestimmungsmethoden, die Themen wie Kapillaranalyse, Schaumzahl, Fluoreszenzanalyse, Nephelometrie u. v. a., Bestimmungen der Kennzahlen für Fette, von Balsamen, Harzen, Zucker und Glykoside, Nachweis, Gehaltsbestimmungen von Alkaloiden, Gerbstoffen und Fermenten enthalten, schließen sich die biologischen Wertbestimmungsmethoden an. Von Interesse sind da die Saponinbestimmungen mittels Hämolyse, die Prüfung der Filixgifte an Fischen (WASICKY); die Heilmittel mit Digitaliswirkung, die Prüfung der Sekale- und der Hypophysenhinterlappenextrakte.

Der spezielle Teil (420 S.) beschäftigt sich mit den offiziellen Drogen des deutschen, österreichischen und schweizerischen Arzneibuches, ferner den gebräuchlichsten nichtoffiziellen Drogen. Dieser Teil besitzt eine Unzahl ausgezeichneter Abbildungen und Zeichnungen und ist, trotzdem er die einzelnen Drogen in schlagwortartiger Kürze nach den Gesichtspunkten: Ganzdroge, Anatomie, Schnittdroge, Pulverdroge, Histochemie, bestimmten Merkmalen, Fälschungen und Wertbestimmungen aufführt, zu einem hübschen Umfang angewachsen. Den Schluß bilden Histologie und Histochemie, Beschreibung des Paraffin- und Zupfpräparates und Wertbestimmungsangaben der tierischen Drogen, wie Hirnanhang, Nebenniere, Epithelkörperchen, Bries, Schilddrüse u. a.

Der Leitfaden ist vor allem als Unterrichtsbehelf für die Studierenden des pharmakognostischen Hochschullaboratoriums gedacht. In ihm ist der gewaltige Stoff der Untersuchungsmethoden der Pharmakognosie in übersichtlicher Weise, klar und präzise und in einer Vollständigkeit gebracht, daß er seine Ansprüche, im Laboratorium der Praxis, also der Apotheke oder industrieller Betriebe verwendet zu werden, mit Fug und Recht geltend macht und man ihm nur wünschen kann, daß er weit über den Rahmen der Hochschule hinaus bekannt werden möge.

V. RASCHKA, Wien.

Semi-Micro Qualitative Analysis. Von CARL J. ENGELDER, TOBIAS H. DUNKELBERGER und WILLIAM J. SCHILLER. 276 Seiten 8°, Verlagsbuchhandlung von John Wiley and Sons, Inc., New York (Chapman and Hall, London) 1936. Preis gebunden $ 2.75.

Die Autoren beschäftigten sich seit 1927 mit der Anwendung von Tüpfelreaktionen im Schulunterricht in qualitativer Analyse. Ein Trennungsgang, der sich wesentlich an die existierenden Makroverfahren anschließt, wurde für die Analyse von Proben ausgearbeitet, in denen das Gesamtgewicht von Kationen plus Anionen 20 mg beträgt. Die Trennungsoperationen werden in Zentrifugierröhrchen von 2 ccm Inhalt ausgeführt. Die Niederschläge werden mit Hilfe einer Handzentrifuge gesammelt und die Zentrifugate mit einer Kapillarpipette abgehoben. Die Bestätigungsreaktionen werden auf Tüpfelpapier oder auf Tüpfelplatten ausgeführt. Dieses Arbeitsverfahren wurde im Sommer des Jahres 1931 mit einer kleinen Gruppe von Studenten ausgeprobt, und seither wurde der Elementarunterricht in qualitativer Analyse sieben weiteren Klassen unter Verwendung der entwickelten Halbmikromethoden gegeben. Der Text „**Semi-Micro Qualitative Analysis**" benutzt die im Laufe dieser Zeit hauptsächlich mit Anfängern, aber z. T. auch mit Studenten der fortgeschrittenen Grade gesammelten Erfahrungen.

Für die Zwecke des Anfängerunterrichtes sind die ersten hundert Seiten des Buches der Diskussion der grundlegenden theoretischen Prinzipien gewidmet. Die Ionentheorie, Reaktionsgeschwindigkeit, chemisches Gleichgewicht, Dissoziation schwacher Elektrolyte, Bufferlösungen, Löslichkeitsprodukt, Hydrolyse, Verteilungssatz von NERNST, Oxydations-Reduktionspotentiale, Wertigkeit im Lichte des modernen Atommodells und Koordinationslehre werden in der angegebenen Reihenfolge besprochen. Die Theorie der starken Elektrolyte ist nicht aufgenommen. Der Herstellung von Lösungen bestimmten Gehaltes ist ein besonderes Kapitel gewidmet und die Definitionen von Konzentration und Perzent werden mit bemerkenswerter Klarheit diskutiert.

Seiten 102 bis 216 sind der Besprechung der Reaktionen der Kationen und der Anionen gewidmet. Die Gruppierung der Kationen folgt wesentlich jener des klassischen Schwefelwasserstoffganges: HCl-Gruppe, H_2S-Gruppe mit üblichen Untergruppen (Sulfide löslich, bezw. unlöslich in Na_2S_2), Ammoniumsulfid-Gruppe (Vorfällung mit NH_3: Fe, Cr, Al, Mn; und hierauf Fällung mit Ammoniumsulfid: Zn, Co, Ni), Ammoniumcarbonat-Gruppe und Alkali-Gruppe. Die Anionen sind gruppiert in vier Klassen nach ihrem Verhalten gegenüber HCl, $AgNO_3$ und gegenüber einer Lösung von $BaCl_2$ und $CaCl_2$. Die Besprechung der einzelnen Ionen beginnt mit einer Beschreibung des allgemeinen chemischen Verhaltens. Hierauf folgt die eingehende Beschreibung einiger weniger Bestätigungsreaktionen, die sich im Laboratorium der Verfasser bewährt haben, und schließlich ist eine sehr umfangreiche Aufzählung weiterer Proben mit zahlreichen Literaturhinweisen angeschlossen.

Die Auswahl der Bestätigungsreaktionen ist derart getroffen, daß für jedes Ion neben den üblichen Reagenzien auch einige Proben mit den neuerlich entwickelten organischen Reagenzien empfohlen werden. So werden z. B. die fol-

genden Reagenzien verwendet für den Nachweis von Blei: K_2CrO_4, Tetramethyldiamino-diphenylmethan; von Arsenic: $AgNO_3$, Magnesiamischung, Ammoniummolybdat, Gutzeit, $SnCl_2$; von Mangan: Natriumbismutat, Ammoniumpersulfat; von Kobalt: Nitroso-Naphthol, Borax Perle, NH_4CNS; von Nitrat: Brucin, Reduktion zu NH_3, Nitron; von Sulfat: $BaCl_2$ etc. Von der Verwendung von rhodizonsaurem Natrium für den Nachweis von Barium und Strontium wurde wegen ungenügender Beständigkeit des Reagens abgesehen.

Seiten 217 bis 246 enthalten einen systematischen Gang zur Analyse auf Kationen und Anionen einschließlich einer kurzen Anleitung für die Analyse eines unlöslichen Rückstandes. Der Appendix umfaßt eine Atomgewichtstafel, eine Löslichkeitstafel, eine Tafel des periodischen Systems, eine Liste der Apparate und eine Anweisung zur Herstellung der benötigten Lösungen.

Das Buch stellt eine sorgfältig organisierte Anleitung für Beginnerkurse in qualitativer Analyse dar und sei den Leitern derartiger Kurse zur Beachtung empfohlen.

A. A. Benedetti-Pichler, New York.

Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. Von Priv.-Doz. Dr. R. Strebinger. VII, 100 S. 8°. Mit 33 Abb. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien. 1936. Preis geh. RM. 2.80.

Das vorliegende aus dem Unterricht an der Wiener Technischen Hochschule heraus entstandene Buch will die praktische Durchführung der quantitativen Analysen im Laboratorium erleichtern und auch die entsprechenden theoretischen Kenntnisse vermitteln. Im ersten „Allgemeinen Teil" des Buches werden zunächst die grundlegenden Arbeiten bei der Durchführung quantitativer chemischer Analysen: das Wägen, die Berechnung der Analysen, die Vorbereitung der Substanz zur Analyse, das Fällen, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und die Herstellung der Wägeform kurz behandelt. Der zweite „Spezielle Teil" bringt in den vier Abschnitten: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Trennungen, Gasanalyse sehr sorgfältig ausgewählte Übungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse.

Der Verfasser des Buches gibt dem Studierenden eine ausgezeichnete Anleitung zur Durchführung seiner Praktikumsarbeiten an die Hand. Da die Auswahl der Aufgaben so getroffen ist, daß bewährte Analysenverfahren an Beispielen gezeigt werden, denen praktische Bedeutung zukommt, so bietet es damit auch dem in der Praxis stehenden Chemiker auf beschränktem Raume eine Fülle von zuverlässigen analytischen Angaben.

Daher kann das billige, kleine Werk als vorzügliches Unterrichtsmittel sowohl dem Jünger der Chemie an Hochschulen und technischen Lehranstalten als auch als recht brauchbares Hilfsmittel jedem Analytiker zur Anschaffung bestens empfohlen werden.

J. Richling, Wien.

Organische Chemie. Von Dr. Wilhelm Schlenk jun. 38. Band der Sammlung Göschen. 212 Seiten. Preis geb. RM. 1.62. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin-Leipzig, 1936.

Das vorliegende Bändchen der bekannten Sammlung Göschen, das Dr. SCHLENK jun. als Verfasser zeichnet, stellt einen in knappste Form gezwungenen Abriß der Haupttatsachen der organischen Chemie dar. Es soll offenbar in erster Linie dazu dienen, den Studenten in dieses Gebiet einzuführen. Der Verfasser vermittelt zunächst unter „Allgemeines" die allgemeinen Grundlagen der organischen Chemie. Im „Speziellen Teil" folgt er der bekannten systematischen Einteilung, die sich bei der Behandlung des Stoffes folgerichtig ergibt. Nach dem Abschnitt über die „Aromatischen Verbindungen" erscheinen die „Freien Radikale" herausgenommen und besonders behandelt. Den Schluß bildet ein kurzer Überblick über die „Vitamine und Hormone".

Das kleine Werk erfüllt seinen Zweck, dem Anfänger die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie zu vermitteln, vollauf. Dem Verfasser ist die Gabe eigen, die verwickelten Tatsachen einfach und verständlich zu behandeln. Dabei wird neben der Schilderung der Darstellung und Eigenschaften auch die Bedeutung der Verbindungen in der Biologie und Technik weitgehend hervorgehoben, auch werden die neuesten Forschungsergebnisse gebührend berücksichtigt.

Angesichts der klaren und übersichtlichen Darstellung wird das neue Göschen-Bändchen als ausgezeichnetes Unterrichtswerk dem Studierenden vorzügliche Dienste leisten. Infolge seines konzentrierten Inhaltes wird das handliche Werkchen auch als wertvolles Repetitorium und treffliches Nachschlagebuch den Kreisen der Chemiker, Pharmazeuten, Mediziner und Physiker höchst willkommen sein. So ist diesem Buche größte Verbreitung zu wünschen und bei der Fülle des Gebotenen und dem geringen Anschaffungspreise auch vorauszusagen.

J. RICHLING, Wien.

Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. Von PETER WULFF. 239 Seiten, 97 Abbildungen, 2 Nomogrammtafeln. Verlag von Rudolph Müller & Steinicke, München, 1936. Preis RM 7,80, geb. 8,80.

Das Werk hat in erster Linie den Zweck, darüber Auskunft zu geben, in welcher Weise analytische Probleme mit Hilfe physikalischer Methoden gelöst werden können. Viele dieser Methoden können mit einfachen Mitteln ausgeführt werden. Auch ältere Verfahren, welche bisher zu wenig Beachtung fanden, wie die Entmischungsanalyse, werden beschrieben. Ist die Verwendung eines kostspieligen Apparates erforderlich, so kann die vorliegende Schrift mit Nutzen bei der Anschaffung zu Rate gezogen werden. Für die Mikroanalyse sind hauptsächlich folgende Abschnitte von Bedeutung: Radiometrische Analysenmethoden, Emissionsspektralanalyse und Lumineszenzanalyse. Auf den Mikrospektrographen nach KOENIGSDORFFER und das Mikromanometer von M. PIRANI sei noch besonders verwiesen.

In der Einleitung wird eine Übersicht der Verwendbarkeit der verschiedenen physikalischen Methoden und deren rechnerische Auswertung mit besonderer Berücksichtigung der Nomographie gegeben. Im Hauptteil werden die einzelnen Verfahren, nach den verschiedenen Teilen der Physik geordnet, besprochen. Bei jedem Verfahren werden zuerst kurz die physikalischen Grundlagen dargestellt;

dann folgen die Beschreibung der Apparate, die Besprechung der analytischen Anwendbarkeit und ausführliche Literaturangaben. An vielen Stellen gibt der Verfasser Anregungen zu weiteren Untersuchungen. Unter vielem anderen wird die automatische Gasanalyse, die Anwendung der Photozelle und der Polarograph ausführlich beschrieben. Als besonders genaue Verfahren seien die akustische Methode der Gasdichtebestimmung und die Anwendung des Interferometers von Zeiß hervorgehoben. Sehr bekannte und bereits ausführlich bearbeitete Gebiete wurden nicht aufgenommen, sondern nur die Literatur angegeben. Dazu gehören z. B. Elektromaßanalyse, Wasserstoffionenbestimmung und Metallographie. Eine ausführliche tabellarische Zusammenstellung am Schluß bietet eine bequeme Übersicht über die bestehenden Möglichkeiten, bestimmte analytische Aufgaben mit Hilfe physikalischer Verfahren zu lösen.

Das Werk bringt infolge seiner zweckmäßigen Anordnung sehr viel und ist daher sowohl für die Praxis als auch für das Studium von großer Bedeutung.

W. Daller, Wien.

The Chemistry of Natural Products Related to Phenanthrene. By L. F. Fieser. 337 Seiten. Book Department Reinhold Publishing Corporation, 330 West Forty-second street, New York, U.S.A. 1936. Preis $ 6.50.

Die in diesem Buche behandelten Stoffklassen mit Phenanthrenstruktur sind: 1. Morphium und verwandte Alkaloide. 2. Harzsäuren. 3. Krebserregende Kohlenwasserstoffe. 4. Sterine und Gallensäure. 5. Sexualhormone. 6. Herzgifte. 7. Saponine. Die Einleitung bildet eine Übersicht über die Chemie des Phenanthrens, wie Reindarstellung, Verhalten bei Bromierung, Oxydation, Substitutionsregeln und synthetische Methoden zur Darstellung verschiedener Derivate.

Das Einleitungsprinzip der nun folgenden Kapitel besteht darin, daß zunächst Vorkommen, Reinigung, physiologische und chemische Eigenschaften der behandelten Körperklasse beschrieben und dann auf die Konstitutionsermittlung durch Abbau und Synthese eingegangen wird. Dieses Einteilungsprinzip ist aber kein starres, sondern je nach Bedeutung und Besonderheit der einzelnen Körperklassen wird auf biochemische Untersuchungen, synthetische Versuche oder Konstitutionsermittlung mehr Gewicht gelegt. So nimmt das Problem Konstitution und physiologische Wirkung in dem Kapitel über Morphium, sowie in fast allen folgenden Kapiteln einen großen Raum ein. Der Verfasser bespricht hier unter anderem auch die Versuche Morphinderivate herzustellen, welche die gleiche schmerzstillende Wirkung wie das Morphium besitzen aber ohne die schädlichen Nachwirkungen der Euphorie. In dem Kapitel über Harzsäuren sind besonders eingehend die Abbau- und Dehydrierungsversuche behandelt, sowie die verschiedenen synthetischen Methoden zur Darstellung von Alkylphenanthrenen, Methoden, die, wie später gezeigt wird, für die Darstellung von hochaktiven krebserregenden Kohlenwasserstoffen von größter Bedeutung sind. Das Kapitel über Sterine und Gallensäuren bietet eine vollständige Übersicht über die Chemie dieser heute im Mittelpunkt des Interesses stehenden Körperklasse. Diese Übersicht wird didaktisch dadurch sehr erleichtert, daß an die Spitze der Ausführungen die neue Cholesterin- und Gallensäure-Formel von King,

Rosenheim, Wieland und Dane gestellt ist und an Hand dieser Formel das gesamte vorliegende, kritisch gesichtete Tatsachenmaterial interpretiert wird. Das ermöglicht eine rasche Orientierung und vollständige Vertrautheit mit der Konstitution und dem Reaktionsmechanismus des Sterinmoleküls, die das Verständnis der später besprochenen Vitamin D-Reihe, der Sexualhormone, der Herzgifte und Saponine sehr erleichtert. Auch die alte Sterin-Formel von Windaus und Wieland wird kurz gestreift, um einen Begriff von den Schwierigkeiten zu geben, welche der Aufklärung des Sterinmoleküls entgegenstanden.

Aus dem Kapitel über Sexualhormone, welches dieses Gebiet erschöpfend behandelt, sei besonders die klare Darstellung der biochemischen Funktionen der verschiedenen Sexualhormone hervorgehoben, die Gegenüberstellung der weiblichen und männlichen Sexualhormone und ihre Zuordnung zu bestimmten sterischen Reihen des Cholesterins, weiters die „Pseudosynthese" des Androsterons aus dem Cholesterin, sowie die synthetischen Versuche zu Stoffen mit oestrogener Wirkung zu gelangen. Wie wichtig eine genaue, bis ins Detail gehende Kenntnis der funktionellen Gruppen und des Sterinskelettes ist, hat sich bei der Erforschung der Herzgifte und Saponine gezeigt, die in den letzten Kapiteln besprochen werden.

Diese Monographie, in einem flüssigen, stellenweise geradezu fesselnden Stil geschrieben, ermöglicht es dem Chemiker, der auf diesem Gebiet noch Laie ist, auf bequeme Art seine Kenntnisse dem heutigen Stande der Wissenschaft anzugleichen. Die Berücksichtigung der deutschen und amerikanischen Nomenklatur, die klare Darstellung in Formeln und Tabellen, die Zusammenfassung der verwandten Gebiete und der bis Februar 1936 geführte Literaturnachweis, um nur das wichtigste hervorzuheben, machen dieses Werk auch für den Fachmann unentbehrlich. Der Naturstoffchemiker dagegen, der auf einem anderen Gebiet tätig ist, wird viele Anregungen aus diesem Buche gewinnen. Man muß sich nur vor Augen halten, mit wie geringen Substanzmengen und an welch labilen Stoffen die allgemeinen Operationen von Abbau und Synthese vorgenommen wurden, um ermessen zu können, welche Bereicherung und Verfeinerung der präparativen Technik durch diese Arbeiten erreicht wurde.

Zusammenfassend kann man dieses Werk einen „Gattermann der Sterinchemie" nennen, wenn unter dieser Bezeichnung erschöpfende Darstellung in praktischen und theoretischen Belangen verstanden wird. Die American Chemical Society, welche solche Monographien herausgibt, erwirbt sich damit das große Verdienst, die Forschungsergebnisse eines Spezialgebietes zum leicht zugänglichen Wissensgut des Chemikers zu machen. H. Sternberg, Wien.

Preßhefe und Gärungsalkohole, dargestellt an Hand der Patent- und Fach-Weltliteratur 1914—1935. (D.R.PP. und Ö.PP. seit Beginn der Patentgesetzgebung.) Bearbeitet und herausgegeben von Felix Wagner. Erschienen im Selbstverlag bei Felix Wagner, Ponthierry (S. u. M.) Frankreich, 1936.

In 2157 Patenten und Literaturzitaten aus 21 Staaten Europas und Außer-Europas ist die Entwicklung der Industrie der Preßhefe und der Gärungs-

alkohole dargestellt. Die Patente und Zitate sind dabei nicht mehr lexikographisch nach dem Alphabet, sondern nach zusammenhängenden Gruppen eingeteilt, was sicherlich die Übersichtlichkeit fördert. Welch ungeheure Arbeit in diesem Buche steckt, kommt am besten in der Aufzählung der einzelnen Kapitel zum Ausdrucke:

I. Preßhefe. 1. Rohstoffe, ihre Zubereitung; Herstellung von Nährlösungen. a) Stärkemehlhaltige Rohstoffe, mit und ohne Verzuckerung, mit und ohne Milchsäuerung, mit und ohne Wiederverwendung der Schlempe; b) Nährlösungen mit Zusatz von Antiseptika, zwecks Reinhaltung der Hefe; c) Nährlösungen aus Hydrolysaten pflanzlicher und tierischer Eiweißstoffe; d) Nährlösung aus Sulfitablauge und Torf; e) Rübensaft, Rübensyrup, Rübenmelasse, Zuckerrohrmelasse, Zucker, Melasseschlempe. 2. Melasse-Klärung, -Reinigung, -Bleichung. 3. Ernährung der Hefe mit organischen und unorganischen Salzen, Säuren und anderen Stoffen. 4. Ernährung der Hefe mit Phosphor und Stickstoff, Aufbau der Hefe-Leibessubstanz. Stoffwechsel der Hefe. 5. Dosierung der Nährlösungen. Kontinuierliche Hefeherstellung. 6. Stellhefe. (Anstellhefe, Mutterhefe.) 7. Lüftung der Gärflüssigkeit. 8. Einfluß des Wassers, der Temperatur, der Pufferung und der Wasserstoffionenkonzentration auf die Hefe. Biologische Kontrolle. 9. Einfluß des elektrischen Stromes, des Lichtes und verschiedener Strahlenarten auf die Hefe und ihre Nährstoffe. 10. Verbesserung der Gärkraft (Triebkraft). 11. Haltbarkeit der Hefe; Verfahren zur Verbesserung derselben. 12. Einfluß von Desinfektionsmitteln, der Säuerung und von Metallen auf die Hefe. 13. Schaumdämpfung, Schaumbekämpfung. 14. Verluste an Alkohol durch Lüftung der Gärflüssigkeit; Alkoholrückgewinnung bei Gärprozessen. 15. Das Flocken und Grießeln der Hefe; Hefeabscheidung und -Entwässerung; Hefelagerung. 16. Beseitigung und Verwertung von Abwässern. 17. Bildung und Gewinnung von Enzymen, Ergosterin, Fett, Provitaminen, Vitaminen und anderen Inhaltsstoffen der Hefe und Bakterien. 18. Hefe-Autolysat, -Extrakt, Dauerhefe, Futterhefe, Nährhefe, Nährmittel aus Hefe, Hefepräparate, Trockenhefe. 19. Hefe als Backmittel. 20. Bierhefe, Verwendung als Backhefe. 21. Werkstoffe für den Gefäß- und Gerätebau in der Gärungsindustrie.

II. Gärungsalkohole. A. Äthylalkohol. 1. Rohstoffe, ihre Zubereitung und die daraus erzielbaren Ausbeuten. a) Agaven, Algen, Meeresalgen, Seealgen, Seegras, Schilfrohr. b) Äpfel, Bananen, Birnen, Datteln, Ebereschen (Vogelbeeren), Feigen, Hülsenfrüchte, Johannisbrot (Karoben), Pflaumen, Weinbeeren, Weinreben und andere Früchte; Trockenfrüchte, Marmelade. c) Buchweizen, Gerste, Malz, Roggen, Weizen. d) Caoliang, Dari (Durrha, Mohrenhirse, Sorghum). e) Kartoffel, Kartoffelflocken, -Mutterknollen, Pülpe, Trockenkartoffeln, Trockenpülpe. f) Mais. g) Stärke, Verzuckerung mit Darrmalz und Grünmalz; mit korneigener Diastase; mit stärkeverflüssigenden Enzymen; mit Schimmeldiastase (Amyloverfahren). h) Pflanzen, Wurzeln, Blüten. i) Roßkastanien. k) Rüben, Rübenpulver, Rübenschnitzel, Futterrüben, Kohlrüben (Wrucken), Zuckerrüben. l) Rübenmelasse, Zuckerrohr, Zuckerrrohrmelasse, Rohrzucker. m) Topinambur (Jerusalem-Artischocke). n) Torf. o) Sulfitablauge. p) Holzzucker, Verzuckerung von Zelulose. 2. Gärung, Gärführung; Gärungsbeschleunigung, Gärungs-

hemmung; Stellhefe, kontinuierliche Gärung. Desinfektionsmittel in der Spiritusbrennerei. Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration und anderer Faktoren. 3. Alkoholproduktion. 4. Alkohol aus Backschwaden. 5. Äthylalkohol neben Aceton. 6. Alkoholgewinnung neben anderen Produkten. 7. Gewinnung der Gärungskohlensäure. 8. Verwertung der Melasseschlempe. 9. Verwertung des Alkohols. Absoluter Alkohol, Motorspiritus. 10. a) Kalk- und Kalkdruckverfahren, b) Entwässerung mit wasserentziehenden Salzen, — mittels Glyzerin, — mit anderen festen und flüssigen Mitteln, — mittels Atmylose (Exosmose), — unter Vakuum, — mit Gips, — Metallen, — durch azeotropische Destillation. 11. Fester Alkohol. B. Höhere und mehrwertige Alkohole. 1. Butylalkohol neben Aceton durch bakterielle Gärung. 2. Fuselöle. 3. Gärungsglycerin.

Eine Zusammenfassung der Patente nach Ländern und Nummern und eine umfassende Zeitschriftenliste mit Titel und Verlag sind wertvolle Behelfe für den Praktiker, wie auch für den Wissenschafter bei der Benützung des Buches, das in keiner Fach-Bibliothek fehlen darf. E. GRÜNSTEIDL, Wien.

Handbook of Chemistry and Physics. Editor in chief CHARLES D. HODGMAN, M. S. 21st ed. 2023 Seiten. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, U. S. A. 1936. Preis Dollar 6.—.

Die einundzwanzigste Ausgabe des bekannten Handbuches ist für 1936—1937 erschienen. Sie weist gegenüber der vorhergehenden einen Zuwachs von 175 Seiten und eine Reihe wertvoller Neuerungen auf. So wurden die vier- und fünfstelligen Logarithmen an den Beginn des mathematischen Teiles (302 Seiten) gestellt und die Zahlenwerte für die reziproken Zahlen, Kreisumfänge und Kreisflächeninhalte in einer eigenen Tabelle zusammengefaßt. Desgleichen wurden die Zahlenwerte der Quadrate und Kubusse für n von 1 bis 1000 und die Zahlenwerte der Quadrat- und Kubikwurzeln von n und 10 n in einer gesonderten Tabelle untergebracht. Die Werte sind auf zumindest 7 Stellen angegeben.

Die photographische Abteilung (30 Seiten) ist wesentlich erweitert und enthält neue Angaben über die Zusammensetzung photographischer Chemikalienlösungen. Eine bedeutende Erweiterung zeigt auch die Tabelle der Empfindlichkeiten für Platten- und Filmmaterial. Für verschiedene, namentlich angeführte Firmenerzeugnisse sind die entsprechenden Werte für Tageslicht und Wolframlampenlicht in amerikanischen Scheiner- und in Weston-Graden angegeben.

Ihrer steigenden technischen Bedeutung entsprechend sind die wichtigsten Kunststoffe und plastischen Massen in einer gesonderten Tabelle zusammengestellt, die über die mechanischen physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Stoffe Aufschluß gibt. Zum Teil sind auch die Erzeugerfirmen der einzelnen Produkte angegeben. Des weiteren erscheint die Tafel der isotopen Elemente auf den neuesten Stand der Wissenschaft gebracht. Neben einigen kleinen Tabellen aus den verschiedensten Teilgebieten wurde eine Spezialtabelle der Faktoren für die Umrechnung von Gasvolumen auf Normalbedingungen, die außerdem die Logarithmen dieser Faktoren angibt, eingefügt.

Von praktischer Bedeutung erscheint die umfassende Tabelle der physikalischen Eigenschaften organischer Verbindungen (263 Seiten), die die Konstanten

von über 5500 der wichtigsten organischen Verbindungen enthält. Eine weitere Tafel enthält die Summenformeln derselben Verbindungen mit den gleichen, in der Haupttabelle angeführten Nummernbezeichnungen, so daß die Aufsuchung der Einzeldaten wesentlich erleichtert ist. Sehr zweckmäßig ist die Unterteilung des Handbuches in fünf annähernd gleich große Teile, die durch, auf steifes braunes Papier gedruckte Seiten mit Inhaltsangaben, voneinander getrennt sind. Dem Handbuch sind auf vier Seiten Angaben über Gegenmittel bei Vergiftungen, erste Behandlung von Verbrennungen und Verbrühungen, Säure- und Alkaliverätzungen, sowie über Maßnahmen gegen Chemikalienbrände und Unfälle vorangestellt.

Die neue Ausgabe des Handbuches ist auf Dünndruckpapier (2023 Seiten) hergestellt, in Leder gebunden und zeigt in jeder Hinsicht vornehme Ausstattung. Die Reichhaltigkeit und Übersichtlichkeit des nach dem jüngsten Stand des Wissens gebrachten Tatsachenmateriales macht die neue Ausgabe des Handbuches zu einem überaus wertvollen Hilfsmittel für Wissenschaft und Technik. TH. KLEINERT, Wien.

Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. I. Teil: Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung. Von Dr. HELLMUT BREDERECK, Dozent an der Universität Leipzig. XI. 101 S., 1 Bl. 8°. (= Chemie und Technik der Gegenwart. Bd. 15.) S. Hirzel, Leipzig 1936. Preis brosch. RM 6.—.

Dieses kleine Werk ist zum Unterschied von den meisten unserer Bücher, welche die Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung zum Gegenstand haben, mehr für den Chemiker als für den Biologen und Kliniker geschrieben. Demgemäß ist auch das Hauptgewicht auf die Chemie der Vitamine und Hormone gelegt, während Medizin und Physiologie nur in großen Zügen wiedergegeben sind. Der Verfasser hat sich der dankenswerten Mühe unterzogen die in der Literatur verstreuten chemischen Ergebnisse der Vitamin- und Hormonforschung zu sammeln, zu sichten und zu einer Übersicht zu vereinen. Nach einer kurzen Schilderung der Wirkung, des Vorkommens und des Nachweises der einzelnen Vitamine und Hormone bringt der Verfasser in ausführlicherer Darstellung ihre chemischen Eigenschaften, dann, soweit bekannt, ihre Zusammensetzung, die Wege zur Ermittlung ihrer Konstitution und ihre Synthese. Den Abschluß des Buches bildet ein sorgfältig angelegtes Schrifttumverzeichnis, in welchem in bester Auswahl die wichtigsten Arbeiten bis zum Beginn des Jahres 1936 angeführt werden, und ein ausführliches Sachregister, welche auch dem der Materie Fernerstehenden das Einarbeiten in dieses, so umfangreiche Gebiet wesentlich erleichtert. Das Buch ist als Einführung und wissenschaftliche Grundlage für den in Vorbereitung befindlichen zweiten Teil gedacht, welcher in ausführlicher Darstellung die technischen Tatsachen dieser für die Heilmittelindustrie der Gegenwart so wichtig gewordenen Substanzen bringen soll. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß das Buch seinen Zweck, dem Chemiker und Pharmazeuten in der Technik einen allgemeinen Überblick über die bisher erzielten wissenschaftlichen Ergebnisse der Vitamin- und Hormonchemie zu vermitteln, erfüllt; aber auch der Arzt und junge Wissenschafter wird es gerne lesen und manche wertvolle Anregung finden. OTTO WATZLAWEK, Wien.

Medizin und Chemie. Abhandlungen aus den Medizinisch-chemischen Forschungsstätten der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Band 3. 441 S. Gr.-8°. Im Selbstverlag der Pharmazeutischen Abteilung „Bayer" der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Leverkusen a. Rh. 1936. Preis Halbleder RM 10.—.

40 Abhandlungen und Referate geben einen interessanten Querschnitt aus dem weitverzweigten medizinisch-chemischen Arbeits- und Forschungsgebiet der I. G. Farbenindustrie und gewähren einen wertvollen Einblick in die in letzter Zeit bearbeiteten Fragenkomplexe. Das Werk beginnt mit einem Bericht von H. Hörlein über die Chemotherapie der durch Protozoen und Bakterien bedingten Infektionskrankheiten und die Auffindung wertvoller neuer Heilmittel (Acaprin, Prontosil). Anschließend referiert W. Kikuth über Bartonellenerkrankungen bei Mensch und Tier und berichtet weiters O. Wagner über Trichomonaden als Krankheitserreger. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit Fragen der therapeutischen Wirksamkeit, so berichtet R. Schnitzer über den Wirkungsmechanismus bakterizider Chemotherapeutica, W. Schulemann über die Problematik der Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologisch-therapeutischer Wirkung und G. Ehrhart über die ungesättigte Gruppe in therapeutischen Substanzen. Interessante Referate aus dem serobakteriologischen Arbeitsgebiet stammen von R. Bieling (Untersuchungen über Wirkungsweise des Pneumokokken-Serums) und H. Schmidt, Marburg (Über das Fibrinolysin und Hämotoxin der Streptokokken). Über Wirkstoffe des Dünndarmes berichtet F. Lindner, über die Wirkstoffe zur Bekämpfung der perniciösen Anämie referiert H. Friedrich. Die Vitamin- und Enzymchemie ist durch Abhandlungen von F. Schultz (Vitamin H), E. Auhagen (Lactoflavin), F. Ziegler (Die Enzyme im Dienste der Konstitutionsaufklärung höhermolekularer Verbindungen), die Hormonchemie durch Referate von H. Weyland und W. Grab (Zur biologischen Eichung von weiblichem Sexualhormon), R. Fussgänger (Hypophysenvorderlappen und männliche Keimdrüse) und W. Grab (Über Stoffe mit antithyreoider Wirksamkeit) vertreten. Über Auffindung, Synthese und Brauchbarkeitsprüfung chemotherapeutischer Mittel berichten ausführliche Referate von O. Eisleb (Chemotherapeutica der 9-Amino-acridin-Reihe, Sievers und Stein (Argoflavin), F. Schönhöfer (Studien in der Reihe der aliphatisch-basisch substituierten Chinolinverbindungen) und H. Schmidt, Elberfeld (Arzneimittelsynthetische Studien über Blei). Pharmakologische Themen behandeln die Arbeiten von O. Schaumann (Zur Pharmakologie der optischen Isomeren des 3, 4-Dioxy-nor-Ephedrins), K. Westphal und G. Hecht (Über Esmodil), J. Reitmann (Über Pyridinverbindungen mit analeptischer Wirkung) und H. Henecka (Versuche zur Synthese von Substanzen mit Morphinwirkung). Über interessante chemische Versuchsarbeiten berichten die Abhandlungen von M. Bockmühl (Oxydative Spaltungen in der Antipyrinreihe), W. Krohs (Reduktive Spaltungen in der Antipyrinreihe), Chr. Wiegand und E. Merkel (Beitrag zur Bestimmung der cis-, trans-Konfiguration). F. Mietzsch (Über das Verhalten gewisser Farbstoffe und Chemotherapeutica bei der Einführung neutraler Substituenten) und H. Jensch (Zur Synthese des Mezcalins). Besonderes

Interesse beansprucht das umfangreiche Referat von G. Domagk über synthetische, carcinogene Substanzen. Weiters behandeln medizinisch-chemische Themen die Arbeiten von R. Rigler (Nebenniere, Wasser- und Salzgehalt), K. Döttl und O. Ripge (Blutgerinnung und Blutungszeit), H. Weese (Über experimentelle Nierenschädigungen durch Fuadin und Brechweinstein), L. Middendorf (Zur Frage der peroralen Darreichung von Arzneimitteln). W. Persch (Die Wismuttherapie der Syphilis) und W. Ludwig und E. Dörzbach (Chemische und kolloid-physico-chemische Untersuchungen auf dem Gebiet der Lumbal-Anaesthesie). Weitere interessante Untersuchungen behandeln den Nachweis von Plasmochin (H. Andersag), ein graphisches Verfahren zum Auswerten biologischer Reihenversuche (W. Lode), die wissenschaftliche und industrielle Nutzbarmachung der Hefe (C. L. Lautenschläger) und die Chemie der Pflanzenschutzmittel in Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft (K. Pfaff).

Die vorliegende, mit umfangreichen Literaturangaben versehene Sammlung wertvoller Abhandlungen aus den Grenzgebieten von Medizin und Chemie vermittelt einen Begriff vom Ineinandergreifen dieser beiden großen Wissensgebiete und zeigt gleichzeitig, wie sehr die in den verschiedenen Forschungsstätten der I. G.-Farbenindustrie großzügig und vielseitig geleistete Arbeit an der Erringung neuer wertvoller Erkenntnisse beteiligt ist. Die Herausgabe des interessanten Werkes, das berufen erscheint, dem modernen Arzt, sowie dem mit medizinisch-chemischer Forschungsarbeit befaßten Biologen und Chemiker wertvolle Anregungen zu geben, ist in jeder Hinsicht dankbarst zu begrüßen.

Th. Kleinert, Wien.

Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie. Von M. C. Neuburger. 106 S. 4°, 32 Abb. u. 2 Tab. Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart 1936. (= Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. N.F. Heft 30.) Preis RM 9.30; für Abonnenten RM 8.20.

Unter den anorganisch-chemischen Erscheinungen ist besonders die Allotropie eine Eigenschaft der Elemente, die trotz mühevoller Untersuchungen vieler Forscher noch manche Unklarheiten in den Ergebnissen erkennen ließ. Erst als man die verschiedene Kristallstruktur als wesentliches Kennzeichen der allotropen Modifikationen eines Elementes definierte und die Röntgenographie als Hilfsmittel zur Strukturbestimmung verwenden konnte, wurden exakte Untersuchungsresultate erhalten. Die allotropen Umwandlungen der Elemente sind aber nicht nur für die wissenschaftliche Chemie von Bedeutung, sondern auch für die Praxis der Metallographie. Es ist daher zu begrüßen, daß der Verfasser im vorliegenden Heft eine zusammenfassende Darstellung über die Allotropie bringt, die bisher im Schrifttum gefehlt hat. Bisnun mußte man sich die Literatur über diesen Gegenstand aus Tabellenwerken (Landolt-Börnstein, Critical Tables, Strukturbericht der Zeitschrift für Kristallographie) und einzelnen Zeitschriften zusammensuchen. Der klare Text in diesem Werk ist wirkungsvoll ergänzt durch viele Abbildungen von Gittertypen der Kristalle, einzelnen Röntgenphotogrammen und Diagrammen über die Temperaturabhängigkeit von elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Elemente. Der Stoff ist angeordnet nach den Gruppen des periodischen Systems, auch die

seltenen Elemente sind dabei erwähnt. In den letzten Kapiteln wird der Einfluß von Fremdstoffen auf die allotropen Umwandlungen und der Mechanismus der Gitteränderung geschildert. Am Schluß bringt das Literaturverzeichnis über tausend Zitate! Das vorliegende Werk des bereits durch ähnliche Veröffentlichungen bekannten Verfassers kann wegen seiner großen Bedeutung allen Vertretern der Chemie, Physik und Metallkunde bestens empfohlen werden. W. Reif, Wien.

Leitfaden für die chemisch-praktischen Übungen. Von Prof. Dr. Leopold Sternhagen. Mit 29 Abb. VI, 94 S., 8°. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien. 1936. Preis kart. S 3.78.

Das vorliegende Büchlein enthält Anleitungen für anorganische und organische Versuche, die von großer pädagogischer Erfahrung zeigen und leicht auszuführen sind. Dabei werden fast alle Vorgänge durch chemische Gleichungen erklärt und es behandeln die Versuche besonders das Gebiet der analytischen Chemie. Ein Schlußkapitel enthält Tabellen über Reaktionen der Metalle und Säuren und bringt Proben aus der Maßanalyse. Referent hat das Buch bereits an einer Mittelschule verwendet und kann es nur bestens empfehlen. Es ist in gleicher Weise für Lehrer als Anleitung für chemische Schulversuche und für Schüler als Anleitung für chemische Übungen von großem Nutzen. Der niedrige Preis kommt einer Anschaffung sehr entgegen. Für eine etwaige Neuauflage möchte der Referent noch die Anregung geben, auch Versuche aus der qualitativen Mikroanalyse einzubeziehen. Einige Kristallfällungen und Tüpfelreaktionen lassen sich sehr gut für Mittelschul- und Volkshochschulkurse bei praktischen Übungen verwenden. W. Reif, Wien.

Photographie und Forschung. Die Contax-Photographie in der Wissenschaft. Heft 8. Herausgeber Zeiss-Ikon A.-G., Dresden.

Das vorliegende Heft bringt eine Reihe von Aufsätzen über die besondere Verwendbarkeit der Kleinbildkamera (Contax) in den verschiedensten Gebieten der Medizin, wie Urologie, Zahnheilkunde und Dermatologie. Aus allen Mitteilungen geht die Handlichkeit und daher Schußbereitschaft dieser Kamera hervor, wodurch auch Reihenaufnahmen verschiedener Operationsstadien ohne Gefährdung des Kranken ermöglicht werden und so unwiderlegbares Beweismaterial über den Gang der Operation für die Krankengeschichten hergestellt werden kann. Dies ist vor allem in der Unfallschirurgie von Bedeutung, da meist nach längerer Zeit straf- und zivilrechtliche Ansprüche wegen des Unfalles gestellt werden, zu einer Zeit, wo das Erinnerungsbild des Operateurs vielleicht schon verblaßt ist und auch durch eine noch so ausführliche Beschreibung in der Operationsgeschichte nicht mehr so aufgefrischt werden kann, wie durch ein Lichtbild, aus dem unter Umständen auch noch später auftretende Fragen beantwortet werden können. Neben diesen fachwissenschaftlichen Aufsätzen ist der Beitrag eines praktischen Arztes bemerkenswert, da aus ihm eindringlich hervorgeht, wie wichtig auch auf dem Lande die rasche Herstellungsmöglichkeit einer guten Tatbestandsaufnahme ist. Eine solche hat oft unersetzlichen Wert,

zumal der Arzt häufig der erste am Tatorte ist, dem Verletzten helfen und doch vor Eintreffen der erhebenden Gendarmeriebeamten die Unfallsituation nicht ändern soll. Hier erweist sich eben die Kleinbildkamera, die er leicht in seinem Instrumentarium bei sich tragen und mit der er auch bei ungünstigen Lichtverhältnissen, wegen der besonderen Optik, gute Aufnahmen herstellen kann, als unentbehrlich. Das gleiche gilt von rasch vergänglichen Verletzungsfolgen sowie für die objektive Festlegung des Heilungsverlaufes von Erkrankungen. Zusammenfassend gibt das Heft eine wertvolle Sammlung von Beiträgen, die die besondere Brauchbarkeit der Contax in den verschiedensten Fachgebieten der medizinischen Wissenschaft, ebenso wie in der medizinischen Landpraxis darlegen. L. Breitenecker, Wien.

Praktikum der klinischen, chemischen, mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungsmethoden. Von San.-Rat Dr. M. Klopstock und Dr. A. Kowarski. 11., umgearb. und verm. Aufl. Mit 60 Abb. im Text und 25 farb. Tafeln. VIII, 568 S. 8°. Verlag Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien. 1935. Preis Hlw. RM 11.50.

Die 11. Auflage des Buches beweist die gute Aufnahme und Einführung, die es bereits beim praktischen Arzt und Kliniker besitzt. Ausgezeichnet dadurch, daß es in kurzer und übersichtlicher Weise die wichtigsten Methoden der klinischen Chemie, Mikroskopie, Bakteriologie und Serologie enthält, hat es auch in der neuesten Auflage, trotz wichtiger Ergänzungen, durch Weglassung einiger entbehrlicher, veralteter Verfahren an Umfang nicht wesentlich zugenommen. Neu hinzu gekommen ist die Untersuchung des Duodenalsaftes und die Bestimmung der Alkalireserve nach van Slyke. Dankenswert ist, daß als Leberfunktionsprüfung die klinisch sehr verbreitete Takata Ara Reaktion aufgenommen wurde. Neu ist ferner die Bestimmung der Viskosität und Refraktion des Blutes und die Komplementbindungsreaktion bei Tuberkulose. Neu bearbeitet sind die Abschnitte über die Gruppe der Paratyphus- und Enteritisbazillen, über Agglutination, über die Meinicke Klärungsreaktion und über die bakteriologischen Untersuchungen bei Hautkrankheiten. Wünschenswert wäre, daß bei der nächsten Auflage als Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Blutes neben der fast nirgends mehr verwendeten Methode von Hammerschlag die Kapillarpyknometer-Methode aufgenommen werde. Wir glauben, daß das Buch zu seinen alten Freunden noch zahlreiche neue erwerben wird.

K. Fellinger, Wien.

VARIA.

Wir erhielten folgende Zuschrift:

Hochgeehrte Herren!

Zu meinem 80. Geburtstag ist mir eine prächtig ausgestattete Festschrift überreicht worden, in der nicht weniger als 47 Forscher höchst wertvolle Arbeiten mikrochemischen Inhaltes veröffentlicht haben. Es sind darunter Männer von größtem wissenschaftlichen Ansehen. Ein Großteil der Mikrochemiker des Inlandes und des weiteren Auslandes hat sich in der Zeitschrift zusammengefunden, um mir, dem Freunde und dem bescheidenen Forscher der Mikrochemie eine Aufmerksamkeit zu erweisen. Das war mir eine große Freude und Ehre.

Außerstande, jedem einzelnen die Hand zu drücken, drängt es mich, auf diesem Wege allen Mitarbeitenden dieser Festschrift und ebenso auch dem Verleger Herrn Emil Haim für die nach jeder Richtung hin glänzende Ausstattung des Werkes meinen herzlichsten Dank zu sagen.

In ausgezeichneter Hochachtung
gez. Hans Molisch.

Hofrat Prof. Dr. Hans Molisch, Vizepräsident der Akademie der Wissenschaften in Wien, erhielt das österreichische Ehrenzeichen für Kunst und Wissenschaft.

Hofrat Prof. Dr. Ing. Friedrich Emich, Graz, wurde zum Ehrendoktor der Technischen und Montanistischen Hochschule Graz-Leoben ernannt. Eine eingehendere Mitteilung über die Promotion erfolgt im nächsten Heft.

Hofrat Prof. Dr. Armin Tschermak-Seysenegg wurde in Würdigung seiner hohen Verdienste um die von ihm gepflegte Wissenschaft zum „Päpstlichen Akademiker" und zum Mitglied der „Päpstlichen Akademie der Wissenschaft" ernannt.

Geheimrat Emil Abderhalden (Physiologie), Halle, wurde zum Ehrenmitglied der *Sociedad Cubana de Biologia* und zum päpstlichen Akademiker ernannt.

Geheimrat Prof. Dr. Hans Fischer, München, hielt am 17. November 1936 in Wien im Rahmen des Bezirksvereins Österreich des Vereines Deutscher Chemiker einen mit größtem Interesse erwarteten Vortrag „Über Chlorophyll". In diesem unter stärkster Teilnahme der wissenschaftlichen Kreise Wiens gehaltenen Vortrag befaßte sich Geheimrat FISCHER nach einer Einleitung über die Entwicklung der Chlorophyllforschung mit seinen klassischen Arbeiten zur Konstitutionsaufklärung der Porphyrine, zur Klärung des Zusammenhanges dieser mit dem Chlorophyll und damit zur Konstitutionsaufklärung des Chlorophylls selbst. Am Schlusse des mit reichstem Beifall aufgenommenen Vortrages würdigte Prof. SPÄTH die gewaltige Forschertätigkeit des Gelehrten und gab seiner Freude darüber Ausdruck, daß Geheimrat FISCHER seinerzeit auch in Wien gewirkt hat.

Eine zusammenfassende Darstellung der von Geheimrat H. FISCHER und

seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen über „Chlorophyll" ist in der soeben im Rahmen dieser Zeitschrift erschienenen MOLISCH-Festschrift veröffentlicht worden.

Dr. A. A. Benedetti-Pichler vom *Washington Square College* der *New York University* hat eine Einladung angenommen, im Sommer 1937 einen Einführungskurs aus organischer Mikroanalyse an der *University of California at Los Angeles* abzuhalten.

Prof. Dr. Hermann Mark. Der Vorstand des Ersten Chemischen Laboratoriums an der Wiener Universität Professor Dr. H. MARK hielt vor kurzem über Einladung der Technischen Hochschule in Temesvar einen Vortrag über seine Untersuchungen bezüglich des Vorkommens von schwerem Wasser im Gletschereis unter Berücksichtigung seiner jüngsten Forschungen im Kaukasus. Aus diesem Anlasse wurde Professor MARK in Würdigung seiner verdienstvollen wissenschaftlichen Arbeiten über die Struktur der Materie von der königlich rumänischen Chemischen Gesellschaft in Bukarest die Ehrenmedaille dieser Gesellschaft verliehen.

Mikrochemische Vorträge in Indien, China und Japan. J. B. NIEDERL, Associate Professor an der Universität New York, Washington Square College, der kürzlich von einer Reise um die Welt zurückkehrte, hielt in Indien folgende Vorträge über Mikrochemie: 4. September 1936: Qualitative Mikroanalyse; 7. September 1936: Quantitative Mikroanalyse, *Royal Institute of Science, Department of Chemical Technology, University of Bombay, Bombay.* 11. Sept. 1936: Allgemeine Mikrochemie (anorganisch und organisch), *Baroda College, Baroda.* 19. Sept. 1936: Allgemeine Mikrochemie (anorganisch und organisch), *Punjab University, Lahore.* 21. September 1936: Allgemeine Mikrochemie (anorganisch und organisch), *Agra Scientific Society, Agra.* 23. September 1936: Allgemeine Mikrochemie (anorganisch und organisch), *Lucknow University, Lucknow.* 26. September 1936: Allgemeine Mikrochemie (anorganisch und organisch), *Benares Hindu University, Benares.* 1. Oktober 1936: Allgemeine Mikrochemie (anorganisch und organisch), *University College of Science and Technology, Calcutta.*

In China hielt Prof. NIEDERL folgende Vorlesungen über „Allgemeine Mikrochemie (anorg. und org., qual. und quant.)": Chinesische Chemische Gesellschaft: Sektion Canton (11. November 1936); Sektion Peking (21. November 1936); Sektion Shanghai (26. November 1936). Universitäten: University of Hongkong, Hongkong (9. November 1936); Lingnan University, Canton (10. November 1936); Chiao Tung University, Shanghai (16. November 1936); Christliche Universität, Hangchow (17. November 1936); Chekiang University, Hangchow (17. November 1936); University of Nanking, Nanking (18. November 1936); Nationale Zentral-Universität von Nanking, Nanking (18. November 1936); Vereinigte chemische Fakultäten der Tsing Hua University und der Jenching University, Peking (23. November 1936).

In Japan hielt Prof. NIEDERL eine Vorlesung im kaiserlichen Eisenbahnklub (Tokio) vor 300 Zuhörern über: „Neue Fortschritte in der angewandten Mikrochemie."

Dr. Ing. Herbert K. Alber und **Dr. Ing. Josef Harand.** Die *Biochemical Research Foundation of the Franklin Institute* in Philadelphia, U.S.A., welche unter dem Namen *Cancer Research Laboratory* im Jahre 1928 gegründet worden war und seit Beginn von Dr. ELLICE MCDONALD geleitet wird, hat zur Erweiterung ihrer Forschungstätigkeit eine mikrochemische Abteilung angegliedert. Dr. HERBERT K. ALBER, Mitarbeiter der MIKROCHEMIE und bisher an der *New York University, Washington Square College* als Instruktor in Mikroanalyse tätig, hat unter Mitarbeit von Dr. JOSEF HARAND die Leitung der Abteilung übernommen. Dr. ALBER und Dr. HARAND sind ehemalige Schüler und Mitarbeiter von Hofrat Professor Dr. F. EMICH in Graz.

Prof. Dr. O. Hönigschmid, Leiter des Chemischen Laboratoriums der Akademie der Wissenschaften in München, und Dr. **F. Kögl,** o. Prof. der organischen Chemie an der Universität Utrecht, wurden von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen zu korrespondierenden Mitgliedern der Mathematisch-Physikalischen Klasse gewählt.

Dr. Donald D. van Slyke, seit 1914 Chefchemiker im Hospital des *Rockefeller Institute for Medical Research*, wurde die PHILIP A. CONNE-Goldmedaille des New Yorker Chemists' Club für 1936 zuerkannt für die von ihm entwickelten Methoden für Blutanalysen und Mikroanalysen sowie seine Forschungen über Atmungs- und Nierenreaktionen, Diabetes und Nephritis. VAN SLYKE hat 1911 in Berlin studiert.

Dr. W. Böttger, o. Hon.-Prof. an der Philosophischen Fakultät der Universität Leipzig, wurde wegen Erreichung der Altersgrenze von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Priv.-Doz. Dr. Robert Strebinger, Assistenten am Institute für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien, wurde der Titel eines außerordentlichen Professors verliehen.

Dr. Philipp Groß, Privatdozenten für theoretische und physikalische Chemie an der Universität Wien, wurde der Titel eines außerordentlichen Universitätsprofessors verliehen.

Prof. Dr. Philipp Groß, Assistent am Ersten Chemischen Laboratorium der Universität in Wien, ist von der türkischen Regierung an die Universität Istanbul berufen worden, wo er ein Jahr Vorlesungen über physikalische und technische Chemie halten wird.

Prof. Dr. R. Kuhn, Direktor des Instituts für Chemie am Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, wurde von der Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle die COTHENIUS-Medaille für Naturwissenschaft verliehen.

Dr. Radim Uzel hat sich als Dozent für analytische Chemie an der Karls-Universität in Prag habilitiert.

Dr. Waldschmidt-Leitz, Professor für Biochemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag, hat eine Berufung auf die Professur für Chemie an die Deutsche Universität in Prag erhalten.

A.o. Professor Dr. Josef Gicklhorn hielt im Wintersemester 1936/37 an der Deutschen Universität in Prag ein Demonstrationskolleg über „Mikrochemie des Tier- und Pflanzenkörpers". Nach einigen einführenden Vorlesungen wurden ausschließlich ausgewählte Präparate über den Nachweis der verschiedensten Stoffe gezeigt, wobei die Leistungsfähigkeit der Methoden, ihre Fehlerquellen und Grenzen der Auswertung fallweise erörtert wurden. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, die kleinen Kunstgriffe beim angewandt mikrochemischen Arbeiten vorzuführen und fallweise auch auf verschiedene, noch offene Fragen hinzuweisen. Aus Hörerkreisen wurde der Wunsch nach einem Kursus zur Histochemie des Tier- und Pflanzenkörpers wiederholt vorgebracht.

Prof. Dr. Jos. Gicklhorn, Prag, bisher unbesoldeter (nicht beamteter) Professor der Deutschen Universität wurde zum besoldeten (beamteten) Professor für Biologie an der naturwissenschaftlichen Fakultät der gleichen Universität ernannt.

Dr. Leopold Schmid, Privatdozent für Experimentalchemie an der Universität Wien, ist zum a. o. Professor ernannt worden.

Dr. phil. habil. M. Steiner, Dozent für Botanik an der Technischen Hochschule in Stuttgart, hielt am 20. Januar seine öffentliche Antrittsrede über „Fortschritte auf dem Gebiete der Mineralstoffernährung der Pflanze".

Dr. Friedrich Wessely, Privatdozent für organische Chemie an der Universität Wien, ist zum a. o. Professor ernannt worden.

Societas Microchemica Č. S. R. In der ordentlichen Sitzung der Societas Microchemica vom 2. Februar 1937 wurde Herr Verlagsbuchhändler Emil Haim, der Verleger der MIKROCHEMIE, einstimmig zum ersten gründenden Mitglied dieser Gesellschaft ernannt.

Die Electrochemical Society hält ihre Frühjahrsversammlung vom 28. April bis 1. Mai in Philadelphia im Benjamin-Franklin-Hotel ab. Die zwei Hauptsitzungen sind für „elektrochemische Methoden in der Biologie" bzw. „industrielle Katalysierung" bestimmt.

ACHEMA VIII. Die Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (DECHEMA) in Berlin W 35, Potsdamerstraße 103 a, versendet an Interessenten kostenlos eine reich bebilderte Einladungsdruckschrift, welche alles Wissenswerte über die in der Zeit vom 2. bis 11. Juli 1937 in Frankfurt a. M. stattfindende Ausstellung für chemisches Apparatewesen (ACHEMA) enthält. Diese Ausstellung, die anläßlich der 50. Hauptversammlung des Vereines deutscher Chemiker stattfindet, dürfte auch die bedeutendsten, bisher durchgeführten Ausstellungen übertreffen.